

P/ NT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 February 2001 (14.02.01)	
International application No. PCT/EP00/05360	Applicant's or agent's file reference M/40069-PCT
International filing date (day/month/year) 09 June 2000 (09.06.00)	Priority date (day/month/year) 11 June 1999 (11.06.99)
Applicant SUTORIS, Heinz, Friedrich et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

05 January 2001 (05.01.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Olivia TEFY

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, Werner
Ludwigsplatz 4
D-67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patentanwalte
G. Müller, Kinzbach & Part.
6. Nov. 2000
Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 31 October 2000 (31.10.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference M/40069-PCT	
International application No. PCT/EP00/05360	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 09 June 2000 (09.06.00)	Priority date (day/month/year) 11 June 1999 (11.06.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An **asterisk(*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
11 June 1999 (11.06.99)	199 26 758.8	DE	17 July 2000 (17.07.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Jocelyne Rey-Millet Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
KINZEBACH, Werner
Ludwigsplatz 4
D-67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Reçu
Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen
Eng. 02. Jan. 2001

Date of mailing (day/month/year) 21 December 2000 (21.12.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference M/40069-PCT			
International application No. PCT/EP00/05360	International filing date (day/month/year) 09 June 2000 (09.06.00)	Priority date (day/month/year) 11 June 1999 (11.06.99)	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AG,AU,DZ,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW
The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 21 December 2000 (21.12.00) under No. WO 00/76943

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
---	--



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05360

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-25, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1-9, filed with the letter of 08 June 2001 (08.06.2001)
- ☒ the drawings:
pages 1/1, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/05360

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: WO-A-95/16921,

D2: GB-A-992 548,

D3: DATABASE WPI Section Ch, AN 1985-222317 (1985),

D4: DATABASE WPI Section Ch, AN 1991-085387 (1990).

The application meets the criterion of PCT Article 33(2) because the subject matter of the claims is novel in relation to the given prior art D1-D4. This subject matter pertains to "a method for preventing undesired polymerization in a substance mixture containing ethylenically unsaturated compounds, especially when extracting ethylenically unsaturated compounds by means of distillation from a substance mixture that contains them, by maintaining an effective concentration of a stabilizer system comprising N-oxyl radicals, (i) an electronic signal being periodically or continually obtained that correlates with the concentration of N-oxyl radicals in the substance mixture, (ii) the electronic signal being compared with a default value, and (iii) the addition of stabilizer to the substance mixture being regulated according to the comparison".



The problem addressed by the method is to allow the preparation of a "customized" amount of N-oxyl compounds that are to prevent the undesired polymerization of ethylenically unsaturated compounds (see page 2, lines 33-39).

This problem is solved according to the invention in that an electronic signal is periodically or continually obtained that correlates with the concentration of N-oxyl radicals, is compared with a default value, and regulates the addition of the stabilizer system after comparison.

Document D1 describes substance mixtures that contain an ethylenically unsaturated compound as well as styrene and a polymerization-inhibiting mixture of a nitroxyl compound. The mixtures according to D1 are also effective against premature polymerization during purification or distillation (see D1: page 6, lines 3-7). Although D1 specifies the necessary presence of the nitroxyl radicals to guarantee sufficient stabilization in a certain minimum concentration in the substance mixtures containing ethylenically unsaturated compounds, D1 does not disclose whether and how the currently-required inhibitor concentration is determined or whether the inhibitor is added on the basis of experimental values, for example.

Document D2 concerns polymerization reactions in which Ziegler catalysts are used. It pertains to a method that pursues a goal contrary to that of the present invention, namely the polymerization of unsaturated compounds, whereas the present method aims to prevent precisely that.

Documents D3 and D4 describe the stabilization of styrene by using nitroxyl or bis-nitroxyl compounds. Thus, the stabilizers or polymerization inhibitors are



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/05360

conventionally introduced before or during the
purification step to the raw products to be distilled.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/05360

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VII

Pursuant to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description should have cited D2 and briefly outlined the relevant prior art disclosed therein.

The description also has to be brought into line with the claims.



VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 17 JUL 2001

WIPO

PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40069-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05360	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 11/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07B63/04		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Sen, A Tel. Nr. +49 89 2399 8328





I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-25 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 eingegangen am 09/06/2001 mit Schreiben vom 08/06/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05360

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt



D1: WO 96 16921 A

D2: GB 992 548 A

D3: DATABASE WPI Section Ch, AN 1985-222317 (1985)

D4: DATABASE WPI Section Ch, AN 1991-085387 (1990)

SEKTION V:

Die Anmeldung erfüllt das in Artikel 33(2) PCT genannte Kriterium, weil der Gegenstand der Ansprüche im Hinblick auf den gegebenen Stand der Technik D1-D4 neu ist. Dieser Gegenstand betrifft "ein Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem ethylenisch ungesättigte Verbindung enthaltenden Stoffgemisch, insbesondere bei der Gewinnung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen aus einem diese enthaltenden Stoffgemisch durch Destillation, durch Aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems, das N-Oxyl-Radikale umfasst, wobei (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert, (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und (iii) nach Maßgabe des Vergleichs ein Zusatz des Stabilisators zum Stoffgemisch gesteuert wird".

Aufgabe des Verfahrens ist es, die Bereitstellung einer "maßgeschneiderten" Menge an N-Oxylverbindung, die die unerwünschte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen verhindern sollen, zu ermöglichen [siehe Seite 2, Zeilen 33-39]. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass man periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewinnt, das mit der Konzentration der N-Oxylradikale korreliert, dieses Signal mit einem Vorgabewert vergleicht und nach Maßgabe des Vergleichs den Zusatz des Stabilisatorssystems steuert.

Dokument D1 beschreibt ethylenisch ungesättigte Verbindung enthaltenden Stoffmischungen, die Styrol sowie eine Polymerisation inhibierende Mischung aus einer Nitroxyl-Verbindung enthalten. Die Mischungen gemäß D1 sind auch wirksam gegen vorzeitige Polymerisation während der Reinigung oder Destillation ~~stabilisiert~~ [siehe D1: Seite 6, Zeilen 3-7]. Obwohl D1 beschreibt, dass die Nitroxyl-Radikale zur Gewährleistung einer ausreichenden Stabilisierung in einer bestimmten Mindestkonzentration in den ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthaltenden



Stoffgemischen vorliegen müssen, wird es in D1 aber nicht offenbart, ob und wie die aktuelle Inhibitor-Konzentration bestimmt wird, oder ob die Zugabe des Inhibitors z.B. nach Erfahrungswerten erfolgt.

D2 befasst sich mit Polymerisationsreaktionen, in denen Ziegler-Katalysatoren verwendet werden. Es handelt sich hierbei um ein Verfahren, das ein zur vorliegenden Erfindung konträres Ziel verfolgt, nämlich die Polymerisation ungesättigter Verbindungen, während das vorliegenden Verfahren genau das verhindern will.

D3 und D4 beschreiben die Stabilisierung von Styrol durch Verwendung von Nitroxyl- oder Bis-Nitroxyl-verbindungen. So werden üblicherweise den zu destillierenden Rohprodukten Stabilisatoren oder Polymerisationsinhibitoren vor oder während dem Reinigungsschritt zugesetzt.

SEKTION VII:

Damit die Erfordernisse der Regel 5.1(a)(ii) PCT erfüllt werden, ist in der Beschreibung Dokument D2 anzugeben; der darin enthaltene einschlägige Stand der Technik sollte kurz umrissen werden.

Die Beschreibung wäre an die Ansprüche anzupassen.



Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemisch durch Aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems, das N-Oxyl-Radikale umfasst, wobei
- 10 (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert,
- 15 (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und
- (iii) nach Maßgabe des Vergleichs ein Zusatz des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch gesteuert wird.
- 20 ~~2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das elektronische Signal gewonnen wird, indem das Stoffgemisch oder eine Teilmenge davon einem magnetischen Feld ausgesetzt wird und gleichzeitig ein elektromagnetisches Wechselfeld eingestrahlt wird, wobei die durch die N-Oxyl-Radikale hervorgerufene Resonanz detektiert wird.~~
- 25 ~~< nach Anspruch 1 zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation bei der Gewinnung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen aus einem diese enthaltenden Stoffgemisch durch Destillation, des Stoffgemisches unter Aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems in dem Stoffgemisch, das freie N-Oxyl-Radikale umfasst, wobei~~
- 30 (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert,
- 35 (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und
- 40 (iii) nach Maßgabe des Vergleichs ein Zusatz des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch gesteuert wird.
3. ~~4.~~ Verfahren nach Anspruch ~~1~~ ^{oder 2}, wobei das elektronische Signal gewonnen wird, indem das Stoffgemisch oder eine Teilmenge davon einem magnetischen Feld ausgesetzt wird und gleichzeitig ein elektromagnetisches Wechselfeld eingestrahlt wird, wobei die
- 45



27

durch die N-Oxyl-Radikale hervorgerufene Resonanz detektiert wird.

4. ~~8~~. Verfahren nach Anspruch ²~~3~~ oder ³~~4~~, bei dem die Destillation in einer Kaskade von mehreren Destillationskolonnen erfolgt, wobei sich im Sumpf mindestens einer Destillationskolonne eine das Stabilisatorsystem enthaltende Hochsiederfraktion anreichert, wobei ein Teilstrom der Hochsiederfraktion entnommen und dem Zulauf einer vorgeschalteten Kolonne beigemischt wird.
- 5
- 10
5. ~~8~~. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis ⁴~~8~~, wobei die Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch 5 bis 150 ppm, bezogen auf ethylenisch ungesättigte Verbindung, beträgt.
- 15
6. ~~8~~. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis ⁵~~8~~, wobei das Stabilisatorsystem ferner einen Polymerisationsverzögerer enthält.
7. ²⁰ ~~8~~. Verfahren nach Anspruch ⁶~~7~~, wobei es sich bei dem Polymerisationsverzögerer um eine aromatische Nitroverbindung handelt.
- 25
8. ~~8~~. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis ⁷~~8~~, wobei es sich bei der ethylenisch ungesättigten Verbindung um eine vinylaromatische Verbindung handelt.
- 30
9. ¹⁰ ~~8~~. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Vorgabewert von wenigstens einer weiteren Meßgröße, die unter einer Temperatur, einem Redoxpotential, einer NIR-Transmission oder -Absorption, einer Trübung, einer Viskosität, einer Dichte oder einem Brechungsindex ausgewählt ist, abhängig ist.

35

40

45



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUS DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40069-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 05360	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 11/06/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- ☒ keine der Abb.



1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05360

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07B63/04 B01J19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07B B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 16921 A (CIBA-GEIGY) 6. Juni 1996 (1996-06-06) in der Anmeldung erwähnt Patentansprüche; Seite 6, letzter Absatz ---	1-10
Y	GB 992 548 A (STAMICARBON) 19. Mai 1965 (1965-05-19) Seite 1, Spalte 2, Zeile 48 -Seite 2, Spalte 2, Zeile 64 --- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05360

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1985-222317 XP002150188 & SU 1 139 722 A (EREV OKHTINSK PLAST), 15. Februar 1985 (1985-02-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1991-085387 XP002150189 & SU 1 558 888 A (CHEM REAGENT PURE), 23. April 1990 (1990-04-23) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/05360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616921 A	06-06-1996	US 5545786 A	13-08-1996
		AU 4172396 A	19-06-1996
		BR 9509777 A	30-09-1997
		CA 2203397 A	06-06-1996
		CN 1166820 A,B	03-12-1997
		DE 69514384 D	10-02-2000
		DE 69514384 T	10-08-2000
		EP 0794933 A	17-09-1997
		EP 0959059 A	24-11-1999
		JP 2818977 B	30-10-1998
		JP 10504317 T	28-04-1998
		US 5545782 A	13-08-1996
		RU 2127243 C	10-03-1999
GB 992548 A		BE 606278 A	
		DE 1301069 B	
		NL 101742 C	
		NL 254024 A	
SU 1139722 A	15-02-1985	NONE	
SU 1558888 A	23-04-1990	NONE	



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/76943 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07B 63/04.
B01J 19/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05360

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juni 2000 (09.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 26 758.8 11. Juni 1999 (11.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SUTORIS, Heinz,
Friedrich [DE/DE]; In den Neunmorgen 11c, D-67551
Worms (DE). MITULLA, Konrad [DE/DE]; Zum Gut-
shof 26, D-67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigplatz 4,
D-67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING UNDESIRED POLYMERISATION IN A MIXTURE OF SUBSTANCES CONTAIN-
ING ETHYLENICALLY UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERHINDERUNG UNERWÜNSCHTER POLYMERISATION IN EINEM ETHYLE-
NISCH UNGESÄTTIGTE VERBINDUNGEN ENTHALTENDEN STOFFGEMISCH

(57) Abstract: The invention relates to a method for preventing undesired polymerisation in a mixture of substances containing ethylenically unsaturated compounds, by maintaining an active concentration of a stabiliser system which contains N-oxyl radicals. According to said method, (i) an electronic signal is obtained periodically or continuously which is in correlation with the concentration of the N-oxyl radicals (ii) the electronic signal is compared with a default value and (iii) the addition of the stabiliser system is controlled, in accordance with this comparison. The signal is preferably obtained by an ESR measurement. The method permits the effective use of the stabiliser system.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemisch durch aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems, das N-Oxyl-Radikale umfasst, wobei (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert, (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und (iii) nach Maßgabe der Vergleichs ein Zusatz des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch gesteuert wird. Das Signal wird vorzugsweise durch ESR-Messung gewonnen. Das Verfahren gestattet eine effiziente Nutzung des Stabilisatorsystems.

WO 00/76943 A1



.

.

.

?

Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemisch

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemisch, insbesondere bei der Gewinnung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen aus einem diese enthaltenden Stoffgemisch durch Destillation.

Es ist bekannt, dass viele ungesättigte Verbindungen bei Temperaturerhöhung zu in der Regel radikalisch verlaufender Polymerisation neigen. So müssen beispielsweise vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol oder α -Methylstyrol, mit geeigneten Verbindungen stabilisiert werden, um eine vorzeitige Polymerisation bei der destillativen Reinigung der großtechnisch erhaltenen Rohprodukte zu verhindern. Üblicherweise werden den zu destillierenden Rohprodukten dabei Stabilisatoren oder Polymerisationsinhibitoren vor oder während dem Reinigungsschritt zugesetzt. Trotz dieser Maßnahme erhält man einen gewissen Anteil an Oligomeren oder Polymeren. Im Einzelfall kann, besonders bei Betriebsstörungen, während der Reinigung oder Destillation eine komplette Polymerisation der vorliegenden Monomeren oder des Monomerengemisches erfolgen. Dies führt durch den umfangreichen Reinigungsaufwand und Produktionsausfall zu Unkosten.

Die rein erhaltenen ethylenisch ungesättigten Verbindungen müssen weiterhin während der Lagerung oder Handhabung, z.B. bei der Derivatisierung, vor unerwünschter vorzeitiger Polymerisation geschützt werden.

In den sowjetischen Patentschriften SU-1027150, SU-1558888 und SU-1139722 wird die Stabilisierung von Styrol durch Verwendung von Nitroxyl- oder Bis-Nitroxylverbindungen beschrieben.

Die WO-96/16921 offenbart Mischungen aus vinylaromatischen Verbindungen mit sterisch gehinderten Nitroxylverbindungen, welche durch Sauerstoffspuren aktiviert werden.

Aus der JP Hei 1-165534 sind Piperidyloxyderivate als Polymerisationsinhibitoren für Styrol bekannt.

In der US-PS-5254760 und der DE-19622498 sind Mischungen von Nitroxyl- und Nitroverbindungen zur Stabilisierung von vinylaromatischen Verbindungen während der Reinigung oder Destillation beschrieben.

5

Die DE 19651307 beschreibt Stoffmischungen, die vinylgruppenhaltige Verbindungen, wie Styrol sowie eine vorzeitige Polymerisation inhibierende Mischung aus einer N-Oxyl-Verbindung und einer Eisen-Verbindung enthalten. Die Mischungen sind wirksam gegen

10 vorzeitige Polymerisation während der Reinigung oder Destillation stabilisiert.

Die Nitroxyl-Radikale müssen zur Gewährleistung einer ausreichenden Stabilisierung in einer bestimmten Mindestkonzentration in
15 den ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemischen vorliegen. Durch Abfangreaktionen mit spontan sich bildenden Radikalen wird ein gewisser Anteil der Nitroxyl-Radikale fortlaufend verbraucht. Die Geschwindigkeit des Verbrauchs hängt dabei von äußeren Größen, wie der Temperatur, der Gegenwart von
20 Radikalinitiatoren, des Zutritts von Sauerstoff usw. ab. Diese Einflußgrößen können mitunter unvorhergesehen schwanken. Um auch unter ungünstigen Umständen eine ausreichende Stabilisierung zu gewährleisten, müssen die Nitroxylradikale daher in einem mehr oder weniger großen Überschuß zu den zu stabilisierenden Stoffmischungen gegeben werden. Da es sich bei Nitroxylradikalen um vergleichsweise teure Polymerisationsinhibitoren handelt, stellt die erforderliche Menge an Nitroxylradikalen zur Stabilisierung während der Reinigung und/oder Handhabung einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor dar. Es ist daher wünschenswert, den Überschuß bei der Dosierung von Nitroxylradikalen so gering wie möglich zu halten beziehungsweise zu vermeiden.
30

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem
35 ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemisch, insbesondere bei der Gewinnung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen aus einem diese enthaltenden Stoffgemisch durch Destillation, anzugeben, bei dem der Stabilisator möglichst effizient genutzt wird.

40

Es wurde nun gefunden, dass die Konzentration der über wenigstens ein ungepaartes Elektron verfügenden N-Oxyl-Radikale vergleichsweise leicht elektronisch festgestellt werden kann, so dass ein Zusatz an Stabilisator wirksam gesteuert werden kann.

45

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemisch durch Aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems, das
5 N-Oxyl-Radikale umfasst, wobei

- (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert,
10
- (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und
- (iii) nach Maßgabe des Vergleichs ein Zusatz des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch gesteuert wird.
15

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Gewinnung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen aus einem diese enthaltenden Stoffgemisch durch Destillation des Stoffgemisches unter Aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems in dem Stoffgemisch, das freie N-Oxyl-Radikale umfasst, wobei
20

- (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert,
25
- (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und
30
- (iii) nach Maßgabe des Vergleichs ein Zusatz des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch gesteuert wird.

Bei einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Destillation in einer Kaskade von mehreren Destillationskolonnen, wobei sich im Sumpf
35 mindestens einer Destillationskolonne eine das Stabilisatorsystem enthaltende Hochsiederfraktion anreichert, wobei ein Teilstrom der Hochsiederfraktion entnommen und dem Zulauf einer vorgeschalteten Kolonne beigemischt wird.

40 Die Konzentration der N-Oxyl-Radikale im zu stabilisierenden Stoffgemisch beträgt vorzugsweise wenigstens 0,1 ppm, insbesondere 1 bis 500 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 150 ppm, bezogen auf ethylenisch ungesättigte Verbindung.

- Erfindungsgemäß eingesetzte N-Oxyl-Radikale sind durch wenigstens ein ungepaartes Elektron gekennzeichnet. Sie können daher leicht z.B. durch ESR- (Elektronenspinresonanz) bzw. EPR- (elektronenparamagnetische Resonanz) -Spektroskopie nachgewiesen werden. Diese
- 5 Spektroskopieverfahren beruhen auf der Tatsache, dass das Elektron einen Elektronenspin $s=1/2$ aufweist. Bringt man ein solches Teilchen in ein homogenes magnetisches Gleichfeld H_0 , so wird durch das Feld eine Kraft auf das Teilchen ausgeübt, die bestrebt ist, sein magnetisches Moment und damit seinen Spinvektor in die
- 10 Feldrichtung zu drehen. Unter dem Einfluß dieser Kraft führt das Elektron eine Präzessionsbewegung um die Achse des äußeren Feldes aus, die gewöhnlich Larmor-Präzession genannt wird. Fügt man noch ein zweites hochfrequentes Magnetfeld H_1 senkrecht zum Gleichfeld H_0 hinzu, so tritt Resonanz auf, wenn die Frequenz des H_1 -Feldes ν
- 15 gleich der Frequenz der Larmor-Präzession ν_L wird. Bei Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle passender Frequenz ν tritt magnetische Resonanz-Absorption ein, deren Größe gemessen werden kann.
- 20 Vorzugsweise wird demzufolge das elektronische Signal gewonnen, indem das Stoffgemisch oder eine Teilmenge davon einem magnetischen Feld ausgesetzt wird und gleichzeitig ein elektromagnetisches Wechselfeld eingestrahlt wird, wobei die durch die N-Oxyl-Radikale hervorgerufene Resonanz detektiert wird.
- 25 Üblicherweise weist das magnetische Gleichfeld H_0 eine konstante Größe im Bereich von etwa 0,34 Tesla auf. Die Frequenz des hochfrequenten Magnetfeldes H_1 wird dabei kontinuierlich verändert, bis Resonanz auftritt. Bei einer Feldstärke von 0,34 Tesla liegt
- 30 die Absorption der N-Oxyl-Radikale im Mikrowellenbereich ($\nu \approx 10^{10}$ Hz). Da beim erfindungsgemäßen Einsatz von N-Oxyl-Radikalen die Frequenz bekannt ist, bei der eine Resonanz zu erwarten ist, kann auf aufwendige Vorrichtungen zum Variieren der Frequenz des Magnetfeldes H_1 verzichtet werden. Es kann also mit einer festen
- 35 Frequenz ν_f eingestrahlt werden, die im oder nahe beim Resonanzmaximum der verwendeten N-Oxyl-Radikale bei gegebenem magnetischem Gleichfeld H_0 liegt. Dies verringert den apparativen Aufwand zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erheblich.
- 40 In einer praktischen Ausführungsform verwendet man z.B. eine Durchflußmesszelle mit integriertem Magnet, Resonator und Mikrowellenbrücke. Die Durchflußmesszelle wird z.B. an einer geeigneten Stelle in einer Rohrleitung angeordnet, durch die das zu stabilisierende Stoffgemisch fließt. Oft ist es erwünscht, eine
- 45 Probe während der ESR-Messung strömungslos zu halten. In diesem Fall wird die Messzelle mit Vorteil in einer Bypass-Leitung angeordnet, die z.B. über einen T-Verbinder und ein Umlenkventil

- mit der das Stoffgemisch führenden Rohrleitung verbunden ist. Durch Umschalten des Ventils wird das Stoffgemisch kurzfristig durch die Bypass-Leitung geleitet, bis die Messzelle gefüllt ist. Dann wird durch erneutes Umschalten des Ventils die Bypass-Lei-
- 5 tung wieder von der Rohrleitung entkoppelt. In der Messzelle wird dann das ESR-Spektrum an der ruhenden Probe gemessen. Nach der Messung wird das Ventil wieder umgeschaltet, wodurch die Messzelle gespült und mit frischem Stoffgemisch gefüllt wird. Die Vorgänge des Spülens, Abkoppelns und des Messens werden perio-
- 10 disch wiederholt. Vorzugsweise erfolgen sie automatisiert. Geeignete EPR/ESR-Spektrometer mit Durchflußmesszellen werden z.B. von der Firma Magnettech GmbH, Berlin, unter der Bezeichnung 'Miniscope' vertrieben.
- 15 Das primär detektierte Resonanzsignal kann, vorzugsweise mit einem geeignet programmierten Datenprozessor, z.B. durch Integration, Filterung und/oder andere Operationen in ein zweckmäßigeres elektronisches Signal umgewandelt werden. Das gewonnene elektro-
- 20 nische Signal korreliert mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch. Es kann sich um ein Gleichstromsignal variabler Spannung oder ein Wechselstromsignal variabler Amplitude und/oder Frequenz handeln. Andere Signalformen sind möglich. Geeignete Signalformen sind dem Fachmann der Meß- und Regeltech-
- 25 nik geläufig. Das elektronische Signal kann dabei proportional zur Konzentration der N-Oxyl-Radikale sein, es kann aber auch nach einer beliebigen anderen mathematischen Funktion mit der Konzentration korreliert sein, die einen Rückschluß auf die tatsächliche Konzentration der N-Oxyl-Radikale erlaubt. Das elektro-
- 30 nische Signal wird dann mit einem Vorgabewert verglichen. Dieser Vergleich geschieht vorzugsweise automatisiert durch einen hierzu geeigneten Komparator. Der Vergleich kann z.B. durch Bilden eines Differenzsignals zwischen dem elektronischen Signal und dem Vorgabewert erfolgen. Ein Fachmann auf dem Gebiet der Meß- und Regeltechnik kann ohne Weiteres eine geeignete Anordnung und Schal-
- 35 tung zur Durchführung des Vergleichs bereitstellen.

- Bei dem Vorgabewert kann es sich um einen frei wählbaren, konstanten Wert handeln, der z.B. einer empirisch ermittelten, wirk-
- 40 samen Konzentration an N-Oxyl-Radikalen entspricht. Es ist jedoch auch möglich, dass der Vorgabewert seinerseits von weiteren Meßgrößen abhängig ist. Die weiteren Meßgrößen werden vorzugsweise ebenfalls periodisch oder kontinuierlich gemessen und in Form eines elektronischen Signals bereitgestellt. Zu derartigen weiteren Meßgrößen zählen z.B. die Temperatur des Stoffgemisches, die Um-
- 45 gebungstemperatur, das Redoxpotential der Stoffmischung, die NIR-Transmission oder -Absorption, die Trübung, die Viskosität, die Dichte oder der Brechungsindex des Stoffgemisches. So kann der

Vorgabewert an alle Fälle angepasst werden, bei denen zur sicheren Verhinderung einer unerwünschten Polymerisation vorübergehend eine höhere Stabilisatormenge erforderlich ist, z.B. bei einer Temperaturerhöhung.

5

Nach Maßgabe des Vergleichs des elektronischen Signals mit dem Vorgabewert erfolgt die Steuerung des Zusatzes des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch. Der Zusatz des Stabilisatorsystems erfolgt vorzugsweise mittels einer automatischen Dosierungsanlage,

10 mit der vorwählbare Mengen z.B. einer nachstehend erörterten Lösung des Stabilisatorsystems in einem geeigneten Lösungsmittel zugesetzt werden können. Geeignet sind Dosierpumpen, Mikrodosierpumpen, Differentialdosierpumpen, z.B. mit Doppelschnecken als Förderelement, usw.

15

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, eine kontinuierliche Dosierung des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch vorzusehen, die nach Maßgabe des Vergleichs moduliert wird.

20 Wird beim Vergleich festgestellt, dass die dem ermittelten elektronischen Signal entsprechende Konzentration der N-Oxyl-Radikale geringer ist als die dem Vorgabewert entsprechende, so werden Maßnahmen eingeleitet, um die Konzentration der N-Oxyl-Radikale zu erhöhen, z.B. eine Zugabe von Stabilisatorsystem zum Stoffge-
25 misch oder eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Zugabe. Wird beim Vergleich dagegen festgestellt, dass die dem ermittelten elektronischen Signal entsprechende Konzentration höher ist als die dem Vorgabewert entsprechende, so unterbleibt ein Zusatz von Stabilisatorsystem oder die Geschwindigkeit der Zugabe wird ver-
30 langsamt.

Der Zusatz des Stabilisatorsystems wird vorzugsweise so gesteuert, dass die Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch wenigstens 0,1 ppm, insbesondere 1 bis 1000 ppm, besonders
35 bevorzugt 1 bis 500 ppm, vorzugsweise 5 bis 150 ppm, beträgt.

Beim erfindungsgemäßen Destillationsverfahren wird das Stabilisatorsystem vorzugsweise in den Destillationssumpf beziehungsweise in wenigstens einen Destillationssumpf einer Anordnung von mehreren
40 Destillationsvorrichtungen, wie Destillationskolonnen, gegeben oder dem Zulauf zu einer Destillationsvorrichtung beige-mischt.

Bei den Stoffgemischen im Sinne der Erfindung kann es sich um
45 reine ethylenisch ungesättigte Verbindungen oder beliebige homogene oder heterogene Stoffgemische handeln, die ethylenisch ungesättigte Verbindungen in solcher Konzentration enthalten, dass

eine Polymerisation, üblicherweise eine radikalische Polymerisation, stattfinden kann.

Ethylenisch ungesättigte Verbindungen im Rahmen der Erfindung

5 sind insbesondere

- α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itakonsäure,
- Ester aus α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren oder C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, Vinyltoluole, Divinylbenzol, Nitrostyrol, Styrolsulfonsäure,
- heteroaromatische Vinylverbindungen, wie Vinylpyridin,
- Vinylester von C_1 - C_{18} -Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat und Vinylstearat,
- lineare oder verzweigt-kettige 1-Olefine oder cyclische Olefine, wie z.B. Propen, Buten, i-Buten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, Octen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten, gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten, C_8 - C_{10} -Olefin, 1-Dodecen, C_{12} - C_{14} -Olefin, Octadecen, 1-Eicosen, C_{20} - C_{24} -Olefin,
- Acrylnitril, Methacrylnitril,
- Vinyl- und Allylalkylether mit 1-40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine Amino- oder Dialkylaminogruppe oder eine beziehungsweise mehrere Alkoxyatgruppen tragen kann wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butylamino)ethylvinylether, Methyldiglycolvinylether sowie die entsprechenden Allyl-ether, beziehungsweise deren Gemische,
- Acrylamide und alkylsubstituierte Acrylamide wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid,
- Vinylhalogenide und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid,
- mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie Butadien und Chloropren,

- sulfogruppenhaltige Monomere, wie Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allyloxybezolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, deren Alkali- oder Ammoniumsalze, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat,
- 5 - C₁-C₄-Hydroxyalkylester von ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren oder C₄-C₆-Dicarbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder die mit 2-50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierte Derivate, oder Ester von mit 2-50 Mol
- 10 Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁-C₁₈-Alkoholen mit den genannten Säuren, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Ethyldiglycolacrylat, Methylpolyglycolacrylat (11 EO), Methacrylsäureester von mit 3, 5, 7, 10
- 15 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholen beziehungsweise deren Gemische,
- Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäuredimethylester und andere phosphorhaltige Monomere,
- Alkylaminoalkyl(meth)acrylate oder Alkylaminoalkyl(meth)acrylamide oder deren Quaternisierungsprodukte, wie z.B.
- 20 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Triethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid,
- 25 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid,
- Allylester von C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren,
- N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam,
- 30 Vinylcarbazol,
- Diallyldimethylammoniumchlorid,
- Acrolein, Methacrolein,
- 1,3-Diketogruppen enthaltende Monomere wie z.B. Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat oder Diacetonacrylamid,
- 35 - harnstoffgruppenhaltige Monomere, wie Ureidoethyl(meth)acrylat, Acrylamidoglycolsäure, Methacrylamidoglycolatmethylether,
- Silylgruppen enthaltende Monomere, wie z.B. Trimethoxysilylpropyl(meth)acrylat,
- 40 - Glycidylgruppen enthaltende Monomere, wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat.

Die Erfindung ist insbesondere geeignet zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation von vinylaromatischen Verbindungen ent-

45 haltenden Stoffgemischen, insbesondere bei deren Destillation.

Typische Stoffgemische, die eine oder mehrere der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthalten, sind z.B. die bei der Herstellung der ungesättigten Verbindungen aus geeigneten Vorläuferverbindungen primär erhaltenen Rohgemische, aus denen

5 die reinen ethylenisch ungesättigten Verbindungen durch Destillation oder andere Aufarbeitungsverfahren gewonnen werden. Ein bevorzugtes Beispiel ist Rohstyrol, d.h. ein bei der Herstellung von Styrol aus Ethylbenzol anfallendes Rohgemisch, das neben Styrol und Ethylbenzol untergeordnete Mengen an Toluol, Benzol, Cumol und/oder α -Methylstyrol enthält. Daneben enthält Rohstyrol

10 typischerweise bis zu 3 Gew.-%, z.B. 0,5 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf Styrol, Bestandteile mit einem höheren Siedepunkt als Styrol (sog. Höhersieder), wie Stilbene, Styrololigomere und -polymere sowie Diphenylethan und 2-Phenyl-naphthalin. Typische Gemische

15 weisen z.B. folgende Zusammensetzung auf: 1% Benzol, 2% Toluol, 40% Ethylbenzol, 56% Styrol und 1% Höhersieder.

Ein weiteres typisches Beispiel sind die bei der Veresterung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen anfallende Veresterungsgemische aus denen das reine Alkyl(meth)acrylat durch Destillation isoliert werden kann.

20

Ein weiteres typisches Stoffgemisch ist eine Steamcrackerfraktion mit einem hohen Anteil an α -Olefinen.

25

Ein weiterer Anwendungsbereich der Erfindung ist die chemische Umsetzung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen in Reaktionen, an denen die C-C-Doppelbindung nicht beteiligt ist, z.B. die Quaternisierung Aminogruppen-enthaltender ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

30

Im Rahmen der Erfindung gelangt ein Stabilisatorsystem zur Anwendung, das N-Oxyl-Radikale umfasst. Es handelt sich bei den N-Oxyl-Radikalen um stabile freie Radikale, die bisweilen auch

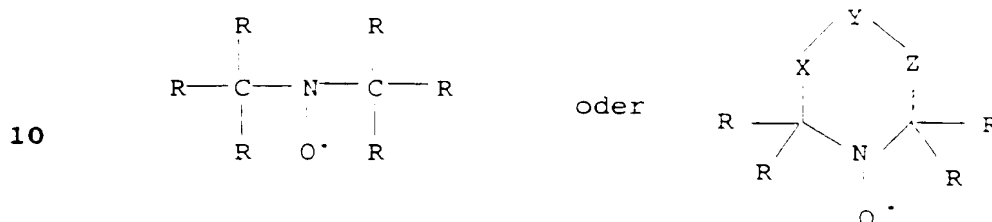
35 als beständige oder persistente Radikale bezeichnet werden. Sie besitzen ein oder mehrere ungepaarte Elektronen. Sie sind in der Regel als Reinsubstanz herstellbar und über Jahre unzersetzt lagerstabil. Sie sind selbst nicht in der Lage, eine radikalisch initiierte Polymerisation auszulösen. Sie fangen bereitwillig organische Radikale ab, die sich spontan z.B. bei der Destillation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bilden. In der Regel sind die N-Oxyl-Radikale sterisch gehindert, d.h. sie leiten sich von einem sekundären Amin ab, dessen Wasserstoffatome in α -Position zum Stickstoffatom, das die Oxylgruppe trägt, sämtlich z.B. durch

40

45 Alkylgruppen substituiert sind.

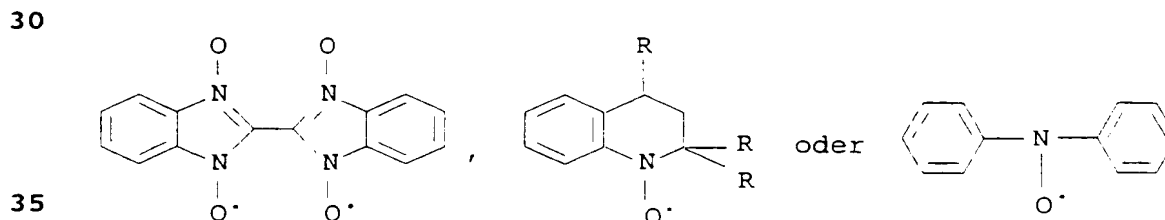
Das Stabilisatorsystem kann neben den N-Oxyl-Radikalen weitere Komponenten, wie die nachstehend erläuterten Polymerisationsverzögerer oder Aktivatoren, enthalten.

5 Geeignete N-Oxyle weisen z.B. die folgenden Strukturen auf



worin R für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste mit bis zu 24 C-Atomen steht, wobei geminale R-Reste auch paarweise zu einem Ringsystem verbunden sein können, und X, Y und Z unabhängig voneinander für CR'₂, CR'OH, CR'(COOH), O, S, CO oder eine chemische Bindung stehen, mit der Maßgabe, dass maximal ein Rest X, Y oder Z für O oder S und maximal ein Rest X, Y oder Z für eine chemische Bindung steht. R' steht für Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest mit bis zu 24 C-Atomen. Beispielsweise steht R für einen C₁-C₂₀-, insbesondere C₁-C₈-Alkylrest, einen C₅- oder C₆-Cycloalkylrest, einen Benzylrest oder einen Phenylrest. X-Y-Z ist beispielsweise -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CO-O- oder -CH₂-O-.

Weiterhin kommen auch N-Oxylverbindungen mit aromatischen Substituenten wie die folgenden Strukturen in Betracht



wobei die aromatischen Ringe jeweils noch 1 bis 3 inerte Substituenten tragen können, wie z.B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Ester, Amid oder Cyano.

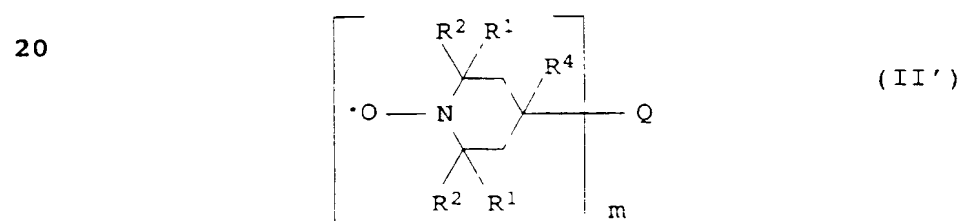
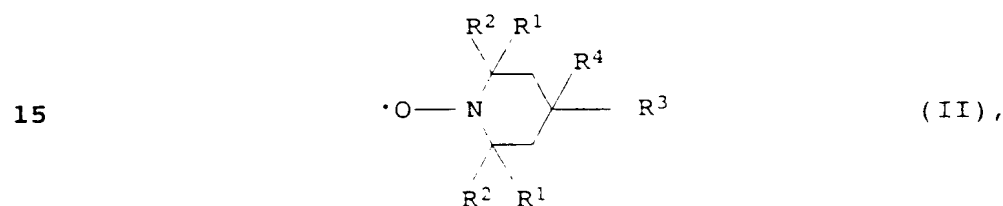
40

Vorzugsweise werden N-Oxyl-Radikale eingesetzt, die sich von cyclischen Aminen ableiten, z.B. von Piperidin- oder Pyrrolidinverbindungen, die im Ring ein weiteres Heteroatom wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten können, wobei dieses Heteroatom nicht in Nachbarstellung zum Aminstickstoff steht. Die sterische Hinderung ist durch Substituenten in beiden Nachbarstellungen zum Aminstickstoff gegeben, wobei als Substituenten

45

Kohlenwasserstoffreste in Betracht kommen, die alle 4 Wasserstoffatome der α -CH₂-Gruppen ersetzen. Beispielsweise seien als Substituenten Phenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl und insbesondere C₁-C₆-Alkylreste genannt, wobei die an demselben α -C-Atom gebundenen Alkylreste auch untereinander zu einem 5- oder 6-Ring verbunden sein können. Vorzugsweise werden als N-Oxyle sterisch gehinderter Amine Derivate des 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidins eingesetzt.

10 Bevorzugte N-Oxyl-Verbindungen sind solche der allgemeinen Formel (II) oder (II')



25 wobei

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder R¹ und R² gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten, gesättigten Kohlenwasserstoffring, der 1 oder 2 Heteroatome, ausgewählt unter O, S oder N, sowie 1 oder 2 Ketogruppen enthalten kann,

35 R³ Wasserstoff, Hydroxy, Amino, SO₃H, SO₃M, PO₃H₂, PO₃HM, PO₃M₂, siliciumorganische Reste oder einen einwertigen über Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 36 Atomen, wobei M für ein Alkalimetall, vorzugsweise Li, Na und K, steht,

40 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy

oder R³ und R⁴ gemeinsam Sauerstoff

45

oder R³ und R⁴ gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten, gesättigten Ring bilden, der 1 oder 2 Heteroatome, ausgewählt unter O, S oder N, sowie 1 oder 2 Ketogruppen enthalten kann,

5

Q einen m-wertigen über Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen organischen Rest mit vorzugsweise 2 bis 10 000 Atomen, insbesondere 4 bis 2000 Atomen,

10 m 2 bis 100, vorzugsweise 2 oder 3,

bedeuten.

R¹ und R² können C₁-C₄-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl sein
15 oder sie können zusammen eine Tetra- oder Pentamethylengruppe bilden. Vorzugsweise sind R¹ und R² Methylgruppen.

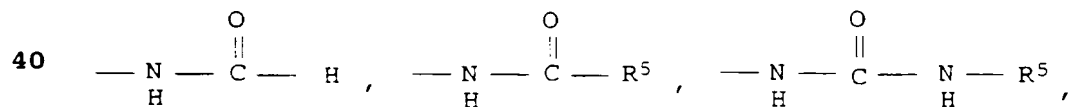
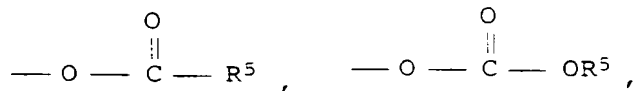
Als R⁴ kommen beispielsweise Wasserstoff, die oben genannten
20 C₁-C₄-Alkylgruppen sowie Pentyl, sec-Pentyl, tert-Pentyl, Neopentyl, 2,3-Dimethyl-but-2-yl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 2-Methylhexyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, 2-Methylnonyl, Isononyl, 2-Methyloctyl, Decyl, Isodecyl, 2-Methylnonyl, Undecyl, Isoundecyl, Dodecyl und Isododecyl in Be-
25 tracht.

Bevorzugte Reste R³ sind Wasserstoff,

C₁-C₂₀-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-
30 Butyl, iso-Butyl, Pentyl,

Hydroxy,

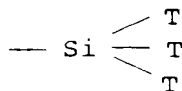
C₂-C₂₀-Alkoxygruppen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, und t-Butoxy,
35



wobei R⁵ C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₄-Aralkyl bedeutet,

45 sowie siliciumorganische Reste der Formel


13



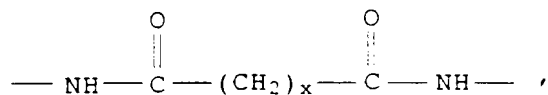
5 wobei die Gruppen T gleich oder verschieden voneinander sein können und C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Beispiele solcher siliciumorganischer Reste sind -Si(CH₃)₃ und -Si(C₂H₅)₃.

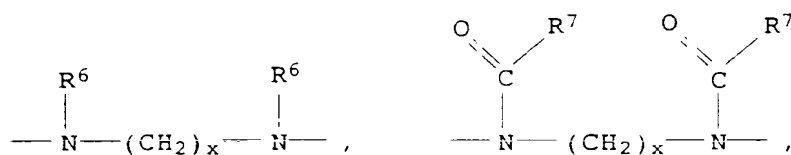
10

R³ und R⁴ können gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, z.B. für  stehen.

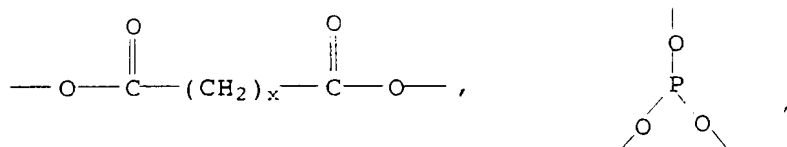
15 Bevorzugte Reste Q sind beispielsweise die folgenden Reste



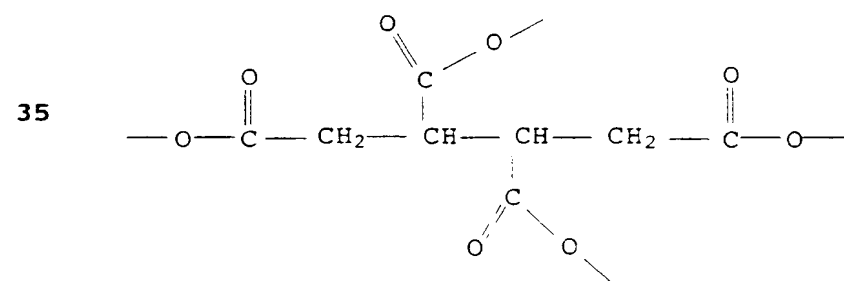
20



25



30



35

40

wobei

R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl,

45 R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl,

x 1 bis 12

bedeuten.

- 5 Weitere geeignete N-Oxyle sind auch oligomere oder polymere Verbindungen, welche als Polymerhauptkette ein Polysiloxan besitzen und in der Seitenkette mit N-Oxyl-Gruppierungen substituiert sind, welche sich vom 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidin ableiten. Als bevorzugte N-Oxylgruppierung wird dabei der 2,2,6,6-Tetramethyl-
- 10 piperidin-N-oxyl-Rest verwendet. Beispiele für solche erfindungsgemäß einzusetzende N-Oxyle finden sich in der WO 69/17002. Weiter sind in dieser Druckschrift Beispiele für Synthesen der den N-Oxylen zugrundeliegenden Aminoverbindungen aufgeführt.
- 15 Weitere erfindungsgemäß geeignete N-Oxyl-Radikale sind die in der DE 19651307 als Bestandteil der dort offenbarten Stoffmischung genannten N-Oxyl-Radikale. Auf diese Druckschrift wird vollinhaltlich Bezug genommen.
- 20 Bevorzugte Nitroxylverbindungen sind die folgenden:
- 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol,
1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on,
- 25 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat,
1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2-ethylhexanoat,
1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-stearat,
1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-benzoat,
1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-(4-tert-butyl)benzoat,
- 30 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat,
Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat,
Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylmalonat,
Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat,
- 35 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-isophthalat,
Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-terephthalat,
Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexahydroterephthalat,
N,N'-Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipinamid,
- 40 N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-caprolactam,
N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-dodecylsuccinimid,
2,4,6-Tris-[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-s-triazin,
N,N'-Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-
- 45 formyl-1,6-diaminohexan,

4,4'-Ethylenbis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on) und Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin-4-yl)phosphit.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten N-Oxyl-Radikale ist über verschiedene an sich bekannte Syntheseschritte möglich. Eine bevorzugte Herstellungsweise bedient sich der Oxidation eines sekundären Amins, dessen NH-Gruppe oxidativ in die entsprechende N-Oxylgruppe überführt wird. Als Oxidationsmittel kommen Peroxide, wie H_2O_2 , t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Perensäuren, wie Metachlorperbenzoesäure, α -Chlorperbenzoesäure, Peressigsäure, Paranitroperbenzoesäure, Perbenzoesäure oder Magnesiummonoperoxyphthalat in Betracht. Die Oxidation kann in einem inerten Lösungsmittel, wie CH_2Cl_2 , Petrolether, Toluol, Xylol oder Benzol, erfolgen.

15

Die zugrundeliegenden sekundären Amine sind entweder literaturbekannt oder können vom Fachmann der organisch chemischen Synthese durch Abwandlung an sich bekannter Verfahren ohne weiteres hergestellt werden. Die DE 19651307 offenbart die Herstellung verschiedener erfindungsgemäß geeigneter N-Oxyl-Radikale.

Das Stabilisatorsystem kann in Substanz oder in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel, wie Wasser, C_1 - C_6 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, Propanol sowie n-, i-, t-Butanol, gegebenenfalls in Mischung mit Wasser, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon, Diolen, wie Glycol oder Propylenglycol, sowie deren Alkylmono- und -diether, oligomere oder polymere Ethylenglycole und Propylenglycole sowie deren Alkylether, Diamine, wie Ethylendiamin oder Propylendiamin sowie deren Alkylmono- oder -diiminoether, oligomere oder polymere Ethylendiamine sowie deren Alkyliminoether, zugegeben werden. Vorzugsweise wird jedoch das zu stabilisierende Gemisch als Lösungs- oder Suspensionsmittel für das Stabilisatorsystem verwendet. So kann das bei der Dehydrierung von Ethylbenzol anfallende Gemisch, welches überwiegend aus Styrol, Ethylbenzol, Toluol sowie weiteren substituierten Aromaten besteht, zu diesem Zweck eingesetzt werden.

Ein wichtiger Anwendungsfall der Erfindung ist die destillative Isolierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen aus einem entsprechenden Rohgemisch, z.B. die destillative Isolierung von Styrol aus Rohstyrol. Im Folgenden wird die Erfindung anhand der Gewinnung von Styrol aus Rohstyrol veranschaulicht, sie ist jedoch nicht darauf beschränkt. Sämtliche Ausführungen gelten, soweit aus dem Kontext nicht anders ersichtlich, entsprechend für andere ethylenisch ungesättigte Verbindungen und diese enthaltende Stoffgemische.

Eine typische Anordnung zur technischen Destillation von Styrol ist im Kunststoff-Handbuch, Band 4 (Polystyrol), Kap. 2.3.1.4, 30 ff. (München 1996) beschrieben.

- 5 Wegen der nahe beieinander liegenden Siedepunkte von Styrol und Ethylbenzol (145 bzw. 136°C bei atmosphärischem Druck) und der hohen Anforderungen an die Reinheit des Styrols verlangt dessen Reingewinnung einen hohen Destillationsaufwand. Die Reinigung erfolgt in der Regel durch Destillation in einer Kaskade von mehreren Destillationskolonnen, wobei der Sumpfaustrag einer Destillationskolonne jeweils in die nachgeschaltete Destillationskolonne eingespeist wird. Die Anzahl der aufeinanderfolgenden Kolonnen sei nachfolgend mit n bezeichnet. Die Einspeisung erfolgt vorzugsweise jeweils im Bereich der Kolonnenmitte. In die erste Kolonne wird als Zulauf das styrolhaltige Gemisch eingespeist. Der Parameter n steht für eine positive ganze Zahl ≥ 2 und gibt die Anzahl der Destillationskolonnen in der Kaskade an. Im Allgemeinen ist bevorzugt, dass n für 2 bis 4, z.B. 2 oder 3 steht. In der n -ten Destillationskolonne wird in der Regel Reinstyrol über Kopf abgezogen, während in den der n -ten Kolonne vorgeschalteten Destillationskolonnen die leichter als Styrol siedenden Bestandteile des Rohstyrols über Kopf abgezogen werden. Der Sumpfaustrag der n -ten Kolonne kann zur Isolierung von Restmengen an Styrol und/oder Methylstyrolen einem Konzentrator, z.B. einem Dünnschichtverdampfer oder Flashverdampfer, zugeführt werden. Der dabei gewonnene Leichtsiederanteil kann in einer Aufarbeitungskolonne weiter aufgetrennt werden. Die Anordnung und Verschaltung der einzelnen Destillationskolonnen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Fachmann ohne weiteres aufgrund seines fachmännischen Ermessens festlegen. An einer geeigneten Stelle, z.B. in wenigstens einem Kolonnensumpf oder einer Rohrleitung, wird eine Vorrichtung zur Gewinnung des elektronischen Signals vorgesehen.
- 35 In die erste Destillationskolonne wird als Zulauf das styrolhaltige Gemisch eingespeist. In einer geeigneten Ausführungsform der Erfindung ist im Sumpf wenigstens einer nachgeschalteten Kolonne oder in der Rohrleitung, über die der Sumpfaustrag in die nächste Kolonne geleitet wird, eine Vorrichtung zur online-ESR-Messung vorgesehen. Das Stabilisatorsystem wird vorzugsweise in wenigstens eine der n -ten Destillationskolonne, z.B. in die erste Destillationskolonne, vorgeschalteten Destillationskolonne gegeben. Das Stabilisatorsystem kann zweckmäßigerweise dem Zulauf einer Destillationskolonne beigemischt werden oder aber in den Sumpf der Kolonne gegeben werden. Die Zugabe des Stabilisatorsystems wird erfindungsgemäß gesteuert, indem das elektronische Signal, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in der Rohstyrol-

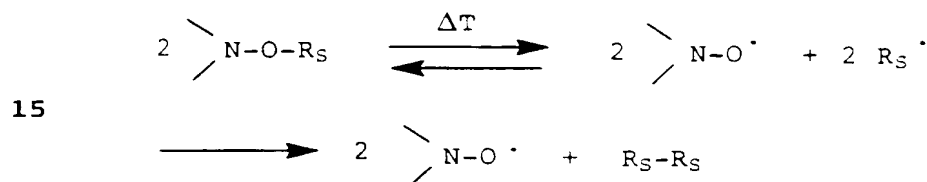
Kolonne korreliert, mit einem Vorgabewert verglichen wird, der so gewählt ist, dass er einer Konzentration an N-Oxyl-Radikalen von z.B. 1-1000 ppm entspricht.

- 5 Bei den N-Oxyl-Radikalen und den fakultativen Komponenten des Stabilisatorsystems handelt es sich um schwerflüchtige Verbindungen. Im Sumpf der n-ten Destillationskolonne reichert sich daher eine Hochsiederfraktion an, die das Stabilisatorsystem enthält.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teilstrom der sich im Sumpf der n-ten Destillationskolonne anreichernden Lösung des Stabilisatorsystems in der Hochsiederfraktion zurückgeführt und zum Zulauf zu wenigstens einer der n-ten Destillationskolonne vorgeschalteten Destillationkolonne gegeben. Der zurückgeführte
- 15 Strom kann aufgeteilt und an mehreren Punkten zugegeben werden, z.B. zum Zulauf der ersten und zum Zulauf der zweiten Kolonne. Zweckmäßigerweise wird die zurückgeführte Stabilisatorlösung dem Zulauf einer vorgeschalteten Destillationskolonne beigemischt; die zurückgeführte Lösung kann aber auch direkt in den Sumpf ei-
- 20 ner vorgeschalteten Destillationskolonne gegeben werden.

- In der Regel ist es bevorzugt, die dem Sumpf der n-ten Destillationskolonne entnommene Hochsiederfraktion vor der Rückführung bzw. dem Ausleiten aufzukonzentrieren, d.h. von Leichtsiedern zu
- 25 befreien. Hierzu sind beispielsweise Vorrichtungen, wie ein Dünnschichtverdampfer oder Flächenverdampfer geeignet. Die dabei gewonnene Leichtsiederfraktion kann in einer Aufarbeitungskolonnenachmals in Styrol und α - oder β -Methylstyrol aufgetrennt werden. Nach der Konzentrierung beträgt die Konzentration der N-Oxyl-Radikale in der Hochsiederfraktion im Allgemeinen 0,2 bis 100 g/l.
- 30

- Die N-Oxyl-Radikale werden vorzugsweise in solcher Menge eingesetzt, dass die Konzentration der N-Oxyl-Radikale im Sumpf jeder Destillationskolonne wenigstens 0,1 ppm, insbesondere 1 bis 500,
- 35 vorzugsweise 5 bis 150 ppm beträgt. Die Menge im Sumpf einer Destillationskolonne setzt sich aus der gegebenenfalls zurückgeführten und frisch zugegebenen Menge an N-Oxyl-Radikal zusammen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft, wenn ein Teil der Hochsiederfraktion zurückgeführt wird, weil es opti-
- 40 male Ausnutzung der im zurückgeführten Anteil enthaltenen aktiven N-Oxyl-Radikale gestattet. Die Dosierung von frischem Stabilisatorsystem wird so gesteuert, dass lediglich die Differenz zwischen zurückgeführter Menge an N-Oxyl-Radikalen und vorgegebener Wirkkonzentration zugegeben wird. Höhere Überschüsse, die bei
- 45 bisherigen Verfahren aufgrund der nicht genau bekannten N-Oxyl-Radikalkonzentration aus Sicherheitsgründen unvermeidlich waren, sind beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäß verwendeten N-Oxyl-Radikale sind wirksame Inhibitoren der Styrolpolymerisation und drängen die Bildung von Styrolpolymeren während der Destillation stark zurück. Im Sumpf der n-ten Destillationskolonne herrscht in der Regel eine höhere Temperatur als in den Sumpfen der vorgeschalteten Kolonnen, da in den vorgeschalteten Kolonnen niedriger als Styrol siedende Fraktionen abdestilliert werden, während in der n-ten Kolonne Styrol über Kopf abgezogen wird. Es wird angenommen, dass im Sumpf der n-ten Destillationskolonne eine teilweise Reaktivierung der N-Oxyl-Radikale stattfindet. Die Reaktivierung kann durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



worin R_S für einen einen oder mehrere Styrolreste umfassenden organischen Rest steht. Die Bindung des Restes R_S zum Sauerstoffatom des Nitroxylradikals ist bei erhöhter Temperatur reversibel. Bei Temperaturerhöhung liegt in einer Gleichgewichtsreaktion eine stationäre Konzentration freier R_S -Radikale vor, die paarweise kombinieren können, wobei die Nitroxylradikale wieder freigesetzt werden.

Als Maß für die Rückführung von N-Oxyl-Radikalen, die im zurückgeführten Strom der Hochsiederfraktion enthalten sind, läßt sich die Zahl der Zyklen Z definieren, die die N-Oxyl-Radikale die (n-1)-te Destillationskolonne im Durchschnitt durchlaufen. Die Zyklenzahl Z ist über die folgende Gleichung mit dem Anteil x der zurückgeführten Menge Hochsiederfraktion, bezogen auf die Gesamtmenge an Hochsiederfraktion, die im Sumpf der n-ten Destillationskolonne anfällt, verknüpft:

$$Z = \frac{1}{1-x}$$

Vorzugsweise durchlaufen die N-Oxyl-Radikale die (n-1)-te Destillationskolonne im Durchschnitt mindestens 1,4 mal, vorzugsweise 2,0 mal, insbesondere 2,5 mal, besonders bevorzugt 3 mal. Mit den genannten Zyklenzahlen korrespondieren im Allgemeinen Anteile von mehr als 0,3, vorzugsweise mehr als 0,5, insbesondere mehr als 0,6, besonders bevorzugt mehr als 0,67, der zurückgeführten Stabilisatorlösung. Im Allgemeinen ist die Rückführung von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 85 Gew.-%, insbesondere

50 bis 80 Gew.-%, der im Sumpf der n-ten Destillationskolonne anfallenden Hochsiederfraktion bevorzugt.

Es wurde gefunden, dass eine besonders gute Reaktivierung der zu-
5 rückgeführten Stabilisatorlösung erreicht werden kann, wenn der
Teilstrom vor der Rückführung auf eine Temperatur von mehr als
130°C erwärmt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des er-
findungsgemäßen Verfahrens wird der Teilstrom der Lösung des Sta-
bilisatorsystems vor der Rückführung daher auf eine Temperatur
10 von mehr als 130°C, insbesondere 135-160°C, erwärmt. Das Erwärmen
kann zweckmäßigerweise über eine Dauer von 1 bis 300 min, vor-
zugsweise 10 bis 60 min, durchgeführt werden.

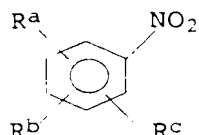
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungs-
15 gemäßen Verfahrens wird der Teilstrom der Lösung des Stabilisa-
torsystems vor der Rückführung mit Sauerstoff behandelt. Die Be-
handlung mit Sauerstoff kann bei einer Temperatur von 20 bis
200°C, vorzugsweise 50 bis 170°C und insbesondere 100 bis 150°C,
vorgenommen werden. Die Behandlung mit Sauerstoff kann mit Vor-
20 teil mit einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch vorgenommen werden,
insbesondere einem im Wesentlichen aus Sauerstoff und Stickstoff
bestehendem Gasgemisch, wobei dessen Sauerstoffgehalt 3 bis 10
Vol.-% beträgt. Ein geeignetes sauerstoffhaltiges Gasgemisch ist
z.B. sogenannte Magerluft. Die Behandlung kann bei Normaldruck
25 oder überatmosphärischem Druck erfolgen. Die Behandlung mit Sau-
erstoff führt zu einer effektiven Regenerierung freier N-Oxyl-Ra-
dikale.

Zur Durchführung der Sauerstoffbehandlung sind alle Vorrichtungen
30 geeignet, die das Inkontaktbringen einer Flüssigkeit, insbeson-
dere einer viskosen Flüssigkeit, mit einem Gas gestatten, z.B.
Vorrichtungen zum Durchperlen einer Flüssigkeit mit Gas, zum Ein-
pressen eines Gasstroms in einen Flüssigkeitsstrom usw. Es können
auch geeignete Mischbehälter, z.B. gerührte Mischbehälter, vorge-
35 sehen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens enthält das Stabilisatorsystem ferner wenigstens einen
Polymerisationsverzögerer. Als Polymerisationsverzögerer werden
40 Substanzen bezeichnet, die eine radikalisch initiierte Polymeri-
sation der Styrolmonomeren nicht vollständig unterbinden, sondern
die Polymerisationsgeschwindigkeit herabsetzen. Die Kombination
der erfindungsgemäß zu verwendenden N-Oxyl-Radikale mit wenig-
stens einem Polymerisationsverzögerer weist den Vorteil auf,
45 dass, etwa im Falle einer Betriebsstörung, wenn die Konzentration
an N-Oxyl-Radikalen unterhalb eines für eine wirksame Inhibierung
erforderlichen Schwellenwert sinkt, keine schlagartig einsetzende

Polymerisation der im System befindlichen Monomerenmenge erfolgt. Vielmehr findet ein langsamer Anstieg des Oligomer- bzw. Polymergehalts statt, so dass erforderlichenfalls Gegenmaßnahmen ergriffen werden können. Die Kombination der N-Oxyl-Radikale mit einem Polymerisationsverzögerer weist ferner einen synergistischen Effekt auf. Dieser ist darin zu sehen, dass sich die unterschiedlichen Wirkungsmechanismen ergänzen, wobei bei gleicher Gesamtkonzentration des Stabilisatorsystems bei Verwendung einer Kombination von N-Oxyl-Radikalen mit einem Polymerisationsverzögerer eine höhere polymerisationsinhibierende Wirkung erreicht wird als bei isolierter Verwendung von N-Oxyl-Radikalen oder Polymerisationsverzögerern. Vorzugsweise wird der Polymerisationsverzögerer in einer Menge von 50 bis 2000 ppm, bezogen auf Styrol, eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von N-Oxyl-Radikalen zu Polymerisationsverzögerer liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1:20 bis 20:1.

Als Polymerisationsverzögerer sind insbesondere aromatische Nitroverbindungen, insbesondere der Formel III geeignet



(III),

25 worin

R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder einen Rest der Formel CN, SCN, NCO, OH, NO₂, COOH, CHO, SO₂H oder SO₃H bedeuten,

wobei der aromatische Ring benzoanelliert sein kann.

In Frage kommende Verbindungen sind beispielsweise 1,3-Dinitrobenzol, 1,4-Dinitrobenzol, 2,6-Dinitro-4-methylphenol, 2-Nitro-4-methylphenol, 2,4,6-Trinitrophenol, 2,4-Dinitro-1-naphthol, 2,4-Dinitro-6-methylphenol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, 2,4-Dinitrophenol, 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol, 4-Cyano-2-nitrophenol oder 3-Iod-4-cyano-5-nitrophenol. Bevorzugt werden aromatische Nitroverbindungen, wie 2,6-Dinitro-4-methylphenol, 2-Nitro-4-methylphenol, 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol bzw. 2,4-Dinitro-6-methylphenol verwendet.

Das Stabilisatorsystem im erfindungsgemäßen Verfahren kann gegebenenfalls noch einen oder mehrere Costabilisatoren aus der Gruppe der aromatischen Nitroverbindungen, Phenothiazine,

Chinone, Hydrochinone und deren Ether, Phenole und deren Ether, Hydroxylamine und Phenylendiamine, enthalten.

Weitere Costabilisatoren können auch substituierte Phenole oder

5 Hydrochinone, beispielsweise die folgenden:

4-tert-Butylbrenzcatechin, Methoxyhydrochinon,

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol,

n-Octadecyl- β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,

1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan,

10 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol,

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,

1,3,5-Tris-[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl-oxye-
thyl-isocyanurat,

15 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyan-
urat oder

Pentaerythrit-tetrakis-[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-
propionat] sein.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens enthält das Stabilisatorsystem neben den erfindungsgemäß
verwendeten N-Oxyl-Radikalen ferner einen Aktivator. Als Aktiva-
tor wird eine chemische Verbindung bezeichnet, die die Wirkung
der N-Oxyl-Radikale steigern können, indem sie z.B. Radikalkom-
25 binationsreaktionen katalysieren.

Vorzugsweise wird der Aktivator in einer Menge von 0,01 bis 20
Gew.-%, bezogen auf die N-Oxyl-Radikale, eingesetzt.

30 Als Aktivatoren sind insbesondere Eisenverbindungen oder andere
Übergangsmetallverbindungen geeignet, insbesondere solche, die in
verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegen können.

Bevorzugte als Aktivatoren geeignete Eisenverbindungen sind aus-

35 gewählt aus der Gruppe der

a) Eisencarbonyle und Carbonylferrate,

b) metallorganischen Eisencarbonylverbindungen,

c) unsubstituierten und substituierten Ferrocen-Verbindungen,

d) Eisenverbindungen mit Liganden, welche als Donoratome alleine
40 oder in Mischung Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder
Phosphor enthalten,

e) Eisenhalogenid- und Eisenpseudohalogenidverbindungen.

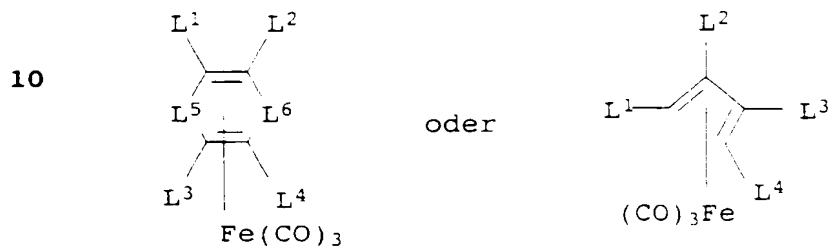
Unter die Gruppe a) fallen beispielsweise Verbindungen wie Eisen-

45 pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Dieisennonacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Trieisendo-
decacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, oder Hexaeisenoctadecacarbonyl, $\text{Fe}_6(\text{CO})_{18}$,
welche durchweg in wenig polaren oder unpolaren Medien löslich

sind. Weiter sind hier zu nennen die Carbonylferrate wie $M_2Fe(CO)_4$, $M_2Fe_2(CO)_8$ und $M_2Fe_3(CO)_{11}$, wobei M für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetalls steht. Vorzugsweise werden die entsprechenden Na-Verbindungen eingesetzt.

5

Metallorganische Eisencarbonylverbindungen der Gruppe b) sind beispielsweise Verbindungen der Formel

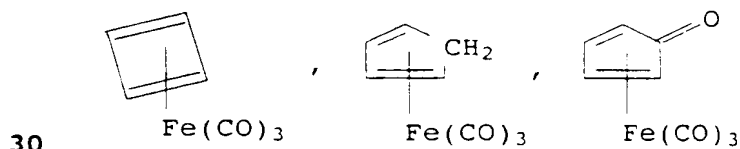


wobei die Variablen bedeuten

20 $L^1 - L^4$ Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyle wie Methyl, Ethyl, Propyl oder t-Butyl

L^5, L^6 $-(CH_2)_n-$ oder $-CO-$, wobei für die Variablen L^5 und L^6 n unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeutet.

25 Geeignete Verbindungen sind z. B.



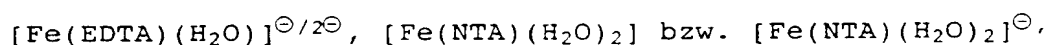
35 Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Gruppe c) zählen das Ferrocen selbst sowie die an einem oder beiden Cyclopentadienylingen substituierten Derivate. Weiter können auch di- mere Ferrocenderivate eingesetzt werden.

40 Als Verbindungen der Gruppe d) können beispielsweise eingesetzt werden Komplexe oder Salze des Fe(II)/Fe(III) mit O-haltigen Liganden wie Sulfat, Acetat, Oxalat, Citrat, Tartrat, Lactat, Gluconat oder Acetylacetonat (acac).

45 Weitere ausschließlich oder überwiegend O-haltige Liganden für Fe(II) oder Fe(III) können aber auch mehrfache cyclische Ether wie Sphäranden, Cryptanden, Cryptasphäranden, Hemisphäranden, Coronanden oder offenkettige Vertreter dieser Ether sowie Podanden sein.

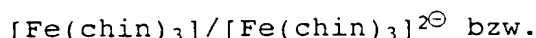
Weiter können verwendet werden Komplexe mit N-haltigen Chelat-Liganden wie Ethylendiamin (en), 1,10-Phenanthrolin (phen), 1,8-Naphthpyridin (napy), 2,2'-Bipyridin (pipy) und Di-benzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza-(14)annulen (taa), aber auch Kom-
 5 plexe des Eisens mit verschiedenen, substituierten Porphyrinli-
 ganden, wie sie aus der Literatur bekannt sind (beispielsweise B. Mennier, Chem. Rev., Vol 92 (8), S. 1411-1456, 1992). Andere N-haltige Liganden sind das Phthalocyanin und Derivate davon.

10 Mit N,O-haltigen Liganden, wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA), ergeben sich Verbindungen wie

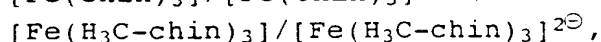


15

mit 8-Hydroxychinolin (chin) oder 5-Methyl-8-hydroxychinolin (H_3C -chin) Verbindungen wie



20



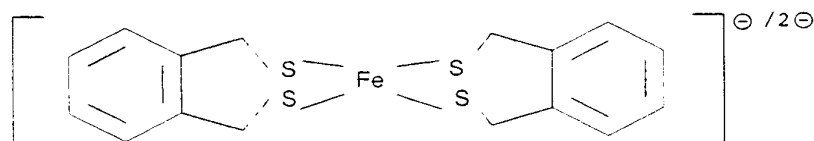
welche sich ebenfalls verwenden lassen.

Weitere erfindungsgemäß einzusetzende Fe-Verbindungen sind Fe-
 25 Komplexe mit Schiff-Basen von Salicylaldehyden.

Die Herstellung dieser N,O-haltigen Liganden ist bekannt und erfolgt in der Regel durch Kondensation von aromatischen oder heteroaromatischen α -Hydroxyaldehyden mit einem aliphatischen
 30 oder aromatischen Diamin oder Mehrfachamin. Anschließend erfolgt die Umsetzung der Liganden mit einem Fe-Salz in wäßriger Lösung.

Andere verwendbare Fe-Verbindungen mit S-haltigen Liganden sind etwa

35



40

oder $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{4\ominus/3\ominus}$, aber auch Komplexe des Fe(II)/Fe(III) mit Dithiocarbonaten $\text{R}_2\text{NCS}_2^\ominus$ wie etwa $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]^\ominus$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

45 Weiter lassen sich auch Verbindungen der Gruppe e) einsetzen. Bevorzugt werden bei den Fe-Halogeniden die Fe(II)- und Fe(III)-Salze von Cl und Br, sowie die Komplexverbindungen

$\text{FeX}_4^{\ominus/2\ominus}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) eingesetzt. Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Fe-Pseudohalogenid-Verbindungen zählen beispielsweise $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$ sowie Thiocyanatkomplexe der Reihe $[\text{Fe}(\text{SCN})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]^{x\ominus}$ ($x = 0, 1, 2$).

5

Als Gegenionen aller aufgeführten negativ geladenen Komplexionen finden bevorzugt H^{\oplus} , Na^{\oplus} , K^{\oplus} und Ammoniumionen NH_4^{\oplus} sowie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^{\oplus}$, bei den Hexacyanoferraten aber neben K^{\oplus} auch $\text{Fe}^{2\oplus}$ im Falle des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ und $\text{Fe}^{3\oplus}$ im Falle des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$ Einsatz.

10

Bei den aufgeführten positiv geladenen Komplexionen werden bevorzugt als Gegenionen Cl^{\ominus} , Br^{\ominus} , I^{\ominus} , $\text{SO}_4^{2\ominus}$, $\text{H}_3\text{CCO}_2^{\ominus}$, $\text{CrO}_4^{2\ominus}$, BF_4^{\ominus} sowie $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ eingesetzt.

15 Die Erfindung wird nun durch das nachfolgende Beispiel näher veranschaulicht.

In einer Destillationsanlage gemäß Fig. 1 wird kontinuierlich Rohstyrol destilliert, das aus der Dehydrierung von Ethylbenzol stammt.

20

Die verwendete Destillationsanlage besteht aus einer sog. Benzol-(Toluol-)kolonne 1, der ein Gemisch aus z.B. im Wesentlichen Styrol, Ethylbenzol, Benzol und Toluol 1a zugeführt wird, einer
25 sogenannten Ethylbenzolkolonne 2, die der Abtrennung und Rückgewinnung des Ethylbenzols 2a dient und der sogenannten Styrolkolonne 3, aus der schließlich das Reinstyrol 3a gewonnen wird. Ethylbenzolkolonne 2 und Styrolkolonne 3 sind jeweils mit Aufkochern 2b bzw. 3b versehen, d.h. sie besitzen einen beheizbaren
30 Sumpf.

Der Sumpfaustrag der Kolonne 3 wird der im Wesentlichen aus den Apparaten 4 und 5 bestehenden Einrichtung zugeführt. Dabei ist 4
ein als Dünnschichtverdampfer oder Flashverdampfer ausgebildeter
35 Konzentrator, in dem der aus dem Kolonnensumpf 3 entnommene Produktstrom von Leichtsiedern befreit wird. Die Leichtsieder werden in einer Aufarbeitungskolonne (nicht dargestellt) nochmals in Styrol und α -(β -)Methylstyrol aufgetrennt. Ein Teilstrom des aus 4 erhaltenen und in 5 zwischengespeicherten Konzentrats wird
40 zum Zulauf der Kolonne 1 und/oder 2 zurückgeführt.

Über den T-Verteiler 7a und das Umlenkventil 7b wird periodisch Sumpfaustrag aus der Ethylbenzolkolonne 2 durch die integrierte
ESR-Messzelle 7 geleitet (Magnet und Wechselfeldquelle sind nicht
45 dargestellt). Das in der Messzelle 7 detektierte Signal wird über einen Signalumformer 8 einem Komparator 9 mit wählbarem Vorgabewert zugeführt. Der Vorgabewert ist so gewählt, dass er einer

N-Oxyl-Radikalkonzentration von etwa 200 ppm, bezogen auf Rohstyrol entspricht. Der Komparator 9 steuert die Zugabe einer Lösung des Stabilisatorsystems, die im Vorratsbehälter 6 gelagert wird, über das Dosierventil 6a. Das verwendete Stabilisatorsystem enthält 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol (Hydroxy-TEMPO).

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Verhinderung unerwünschter Polymerisation in einem ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltenden Stoffgemisch durch Aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems, das N-Oxyl-Radikale um-
- 10 fasst, wobei
- (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert,
- 15 (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und
- (iii) nach Maßgabe des Vergleichs ein Zusatz des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch gesteuert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das elektronische Signal gewonnen wird, indem das Stoffgemisch oder eine Teilmenge davon einem magnetischen Feld ausgesetzt wird und gleichzeitig ein elektromagnetisches Wechselfeld eingestrahlt wird, wobei die
- 25 durch die N-Oxyl-Radikale hervorgerufene Resonanz detektiert wird.
3. Verfahren zur Gewinnung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen aus einem diese enthaltenden Stoffgemisch durch Destillation des Stoffgemisches unter Aufrechterhalten einer wirksamen Konzentration eines Stabilisatorsystems in dem Stoffgemisch, das freie N-Oxyl-Radikale umfasst, wobei
- 30 (i) periodisch oder kontinuierlich ein elektronisches Signal gewonnen wird, das mit der Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch korreliert,
- 35 (ii) das elektronische Signal mit einem Vorgabewert verglichen wird und
- 40 (iii) nach Maßgabe des Vergleichs ein Zusatz des Stabilisatorsystems zum Stoffgemisch gesteuert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das elektronische Signal gewonnen wird, indem das Stoffgemisch oder eine Teilmenge davon einem magnetischen Feld ausgesetzt wird und gleichzeitig ein elektromagnetisches Wechselfeld eingestrahlt wird, wobei die
- 45

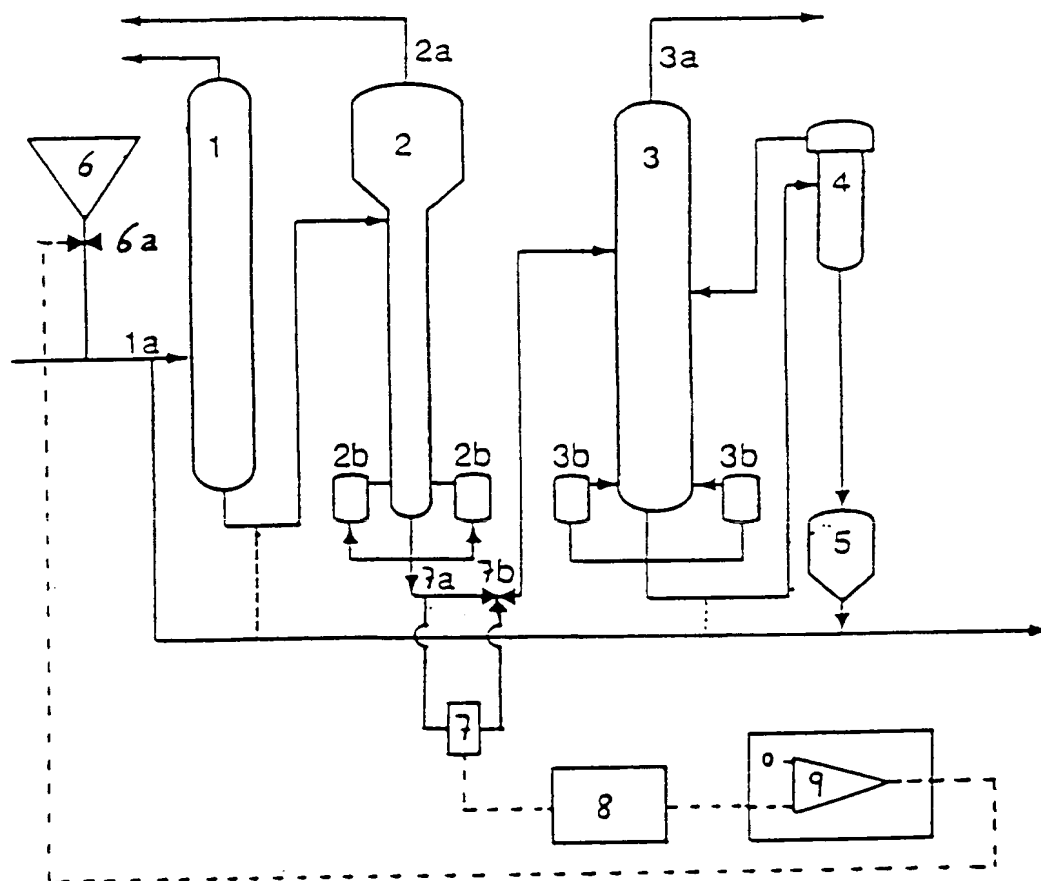
durch die N-Oxyl-Radikale hervorgerufene Resonanz detektiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, bei dem die Destillation in einer Kaskade von mehreren Destillationskolonnen erfolgt, wobei sich im Sumpf mindestens einer Destillationskolonne eine das Stabilisatorsystem enthaltende Hochsiederfraktion anreichert, wobei ein Teilstrom der Hochsiederfraktion entnommen und dem Zulauf einer vorgeschalteten Kolonne beigemischt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Konzentration der N-Oxyl-Radikale in dem Stoffgemisch 5 bis 150 ppm, bezogen auf ethylenisch ungesättigte Verbindung, beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Stabilisatorsystem ferner einen Polymerisationsverzögerer enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei es sich bei dem Polymerisationsverzögerer um eine aromatische Nitroverbindung handelt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei es sich bei der ethylenisch ungesättigten Verbindung um eine vinylaromatische Verbindung handelt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Vorgabewert von wenigstens einer weiteren Meßgröße, die unter einer Temperatur, einem Redoxpotential, einer NIR-Transmission oder -Absorption, einer Trübung, einer Viskosität, einer Dichte oder einem Brechungsindex ausgewählt ist, abhängig ist.



1/1

Figur 1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 00/05360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07B63/04 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 16921 A (CIBA-GEIGY) 6 June 1996 (1996-06-06) cited in the application claims; page 6, last paragraph	1-10
Y	GB 992 548 A (STAMICARBON) 19 May 1965 (1965-05-19) page 1, column 2, line 48 -page 2, column 2, line 64 --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2000

Date of mailing of the international search report

27/10/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internz 31 Application No

PCT/EP 00/05360

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1985-222317 XP002150188 & SU 1 139 722 A (EREV OKHTINSK PLAST), 15 February 1985 (1985-02-15) cited in the application abstract -----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1991-085387 XP002150189 & SU 1 558 888 A (CHEM REAGENT PURE), 23 April 1990 (1990-04-23) cited in the application abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 00/05360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616921 A	06-06-1996	US 5545786 A	13-08-1996
		AU 4172396 A	19-06-1996
		BR 9509777 A	30-09-1997
		CA 2203397 A	06-06-1996
		CN 1166820 A,B	03-12-1997
		DE 69514384 D	10-02-2000
		DE 69514384 T	10-08-2000
		EP 0794933 A	17-09-1997
		EP 0959059 A	24-11-1999
		JP 2818977 B	30-10-1998
		JP 10504317 T	28-04-1998
		US 5545782 A	13-08-1996
		RU 2127243 C	10-03-1999
<hr/>			
GB 992548 A		BE 606278 A	
		DE 1301069 B	
		NL 101742 C	
		NL 254024 A	
<hr/>			
SU 1139722 A	15-02-1985	NONE	
<hr/>			
SU 1558888 A	23-04-1990	NONE	
<hr/>			



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internes Aktenzeichen

PCT/EP 00/05360

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07B63/04 B01J19/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07B B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 16921 A (CIBA-GEIGY) 6. Juni 1996 (1996-06-06) in der Anmeldung erwähnt Patentansprüche; Seite 6, letzter Absatz ---	1-10
Y	GB 992 548 A (STAMICARBON) 19. Mai 1965 (1965-05-19) Seite 1, Spalte 2, Zeile 48 -Seite 2, Spalte 2, Zeile 64 --- -/--	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: Sales Aktenzeichen
PCT/EP 00/05360

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1985-222317 XP002150188 & SU 1 139 722 A (EREV OKHTINSK PLAST), 15. Februar 1985 (1985-02-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1991-085387 XP002150189 & SU 1 558 888 A (CHEM REAGENT PURE), 23. April 1990 (1990-04-23) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9616921 A	06-06-1996	US 5545786 A	13-08-1996
		AU 4172396 A	19-06-1996
		BR 9509777 A	30-09-1997
		CA 2203397 A	06-06-1996
		CN 1166820 A,B	03-12-1997
		DE 69514384 D	10-02-2000
		DE 69514384 T	10-08-2000
		EP 0794933 A	17-09-1997
		EP 0959059 A	24-11-1999
		JP 2818977 B	30-10-1998
		JP 10504317 T	28-04-1998
		US 5545782 A	13-08-1996
		RU 2127243 C	10-03-1999
<hr/>			
GB 992548 A		BE 606278 A	
		DE 1301069 B	
		NL 101742 C	
		NL 254024 A	
<hr/>			
SU 1139722 A	15-02-1985	KEINE	
<hr/>			
SU 1558888 A	23-04-1990	KEINE	
<hr/>			



THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT UNDER PCT ARTICLE 34:
AMENDED SHEETS (Pages 25 and 26) .

We claim:

- 5 1. A process for preventing undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds by maintaining an effective concentration of a stabilizer system which comprises N-oxyl radicals, wherein
 - 10 (i) an electronic signal which correlates with the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is obtained periodically or continuously,
 - (ii) the electronic signal is compared with a reference
15 value and
 - (iii) an addition of stabilizer system to the mixture is controlled according to the comparison.
- 20 2. A process as claimed in claim 1 for preventing undesired polymerization in the isolation of ethylenically unsaturated compounds by distillation from a mixture containing them.
- 25 3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the electronic signal is obtained by exposing the mixture or a portion thereof to a magnetic field and simultaneously applying an alternating electromagnetic field, the resonance caused by the N-oxyl radicals being detected.
- 30 4. A process as claimed in claim 2 or 3, in which the distillation is carried out in a cascade of a plurality of distillation columns, wherein a high boiler fraction containing the stabilizer system accumulates in the bottom of
35 at least one distillation column and a part-stream of the high boiler fraction is removed and is mixed with the feed of an upstream column.
- 40 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is from 5 to 150 ppm, based on ethylenically unsaturated compounds.
- 45 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the stabilizer system furthermore contains a polymerization retardant.



7. A process as claimed in claim 6, wherein the polymerization retardant is an aromatic nitrocompound.
- 5 8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the ethylenically unsaturated compound is a vinylaromatic compound.
- 10 9. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the reference value is dependent on at least one further measured variable which is selected from a temperature, a redox potential, an NIR transmission or absorption, the turbidity, viscosity, density or a refractive index.

15

20

25

30

35

40

45

Prevention of undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds

5 The present invention relates to a process for preventing undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds, in particular in the isolation of ethylenically unsaturated compounds from a mixture containing them by distillation.

10

It is known that many unsaturated compounds tend to undergo generally free radical polymerization when the temperature is increased. For example, vinylaromatic compounds, such as styrene or α -methylstyrene, have to be stabilized with suitable compounds

15 to prevent premature polymerization in the purification of the industrially obtained crude products by distillation. Usually, stabilizers or polymerization inhibitors are added to the crude products to be distilled, before or during the purification step. In spite of this measure, a certain amount of oligomers or

20 polymers is obtained. In specific cases, especially when operating faults occur, complete polymerization of the monomers present or of the monomer mixture can take place during the purification or distillation. Costs are incurred as a result, owing to the extensive cleaning effort and loss of production.

25

The ethylenically unsaturated compounds obtained in pure form must furthermore be protected from undesired premature polymerization during storage or handling, for example during derivatizing.

30

USSR patents SU-1027150, SU-1558888 and SU-1139722 describe the stabilization of styrene by using nitroxyl or bisnitroxyl compounds.

35 WO-96/16921 discloses mixtures of vinylaromatic compounds with sterically hindered nitroxyl compounds, which are activated by traces of oxygen.

JP Hei 1-165534 discloses piperidyloxy derivatives as

40 polymerization inhibitors for styrene.

U.S. patent 5254760 and DE-19622498 describe mixtures of nitroxyl and nitro compounds for stabilizing vinylaromatic compounds during purification or distillation.

45



DE 19651307 describes mixtures which contain vinyl-containing compounds, such as styrene, and a mixture of an N-oxyl compound and an iron compound, which mixture inhibits premature polymerization. The mixtures are effectively stabilized against premature polymerization during purification or distillation.

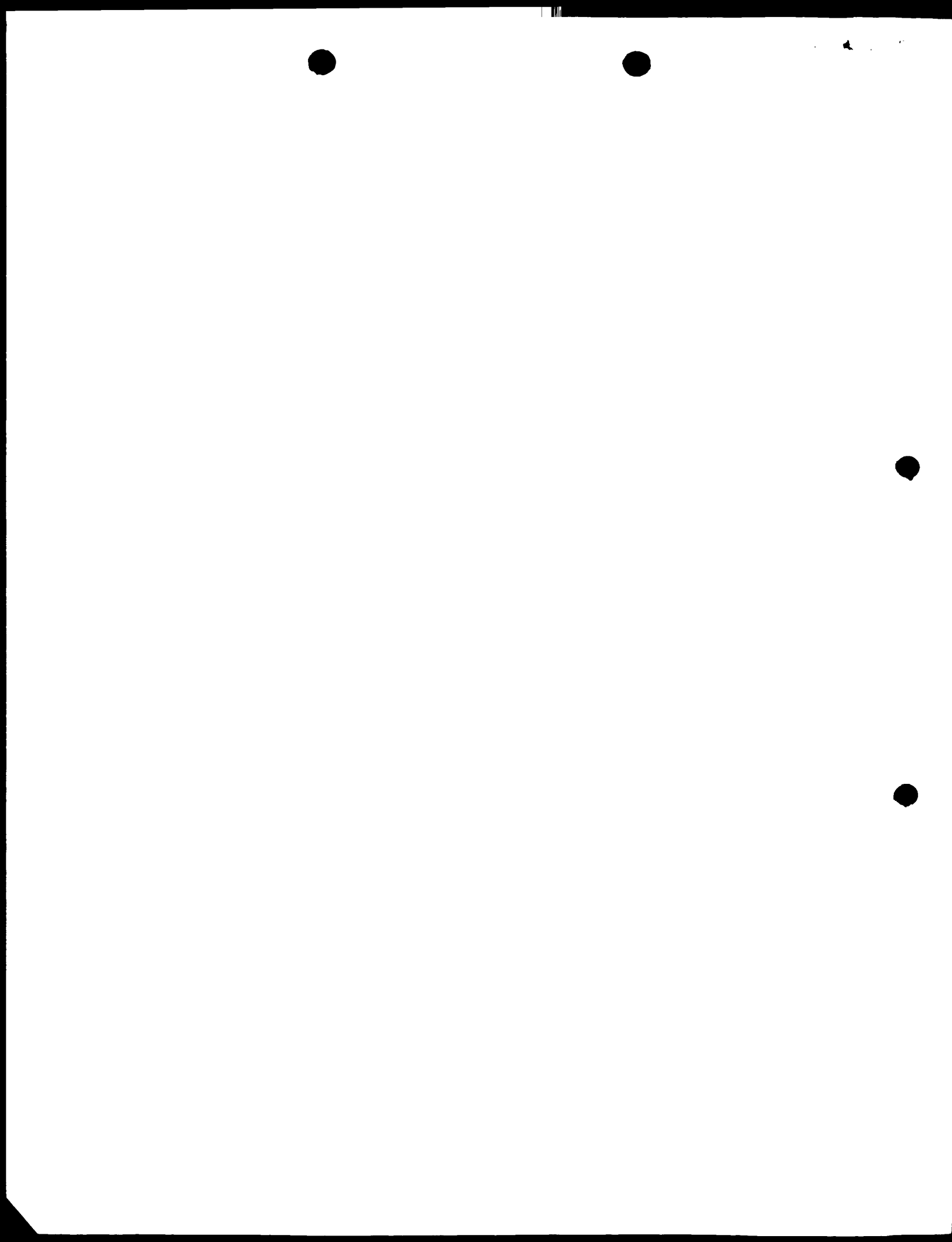
To ensure the sufficient stabilization, the nitroxyl radicals must be present in a specific minimum concentration in the mixtures containing ethylenically unsaturated compounds. As a result of scavenging reactions with spontaneously forming radicals, a certain amount of nitroxyl radicals is continuously consumed. The rate of consumption depends on external variables, such as the temperature, the presence of free radical initiators, the admittance of oxygen, etc. These variables can sometimes fluctuate unpredictably. To ensure sufficient stabilization even under unfavorable conditions, the nitroxyl radical must therefore be added in a more or less large excess to the mixtures to be stabilized. Since nitroxyl radicals are comparatively expensive polymerization inhibitors, the required amount of nitroxyl radicals for stabilization during purification and/or handling constitutes a cost factor which is not negligible. It is therefore desirable to keep the excess in the metering of nitroxyl radicals as small as possible or to avoid such excess.

It is an object of the present invention to provide a process for preventing undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds, in particular in the isolation of ethylenically unsaturated compounds by distillation from a mixture containing them, in which process the stabilizer is used very efficiently.

We have found that this object is achieved if the concentration of the N-oxyl radicals having at least one unpaired electron can be electronically determined in a comparatively simple manner so that an addition of stabilizer can be effectively controlled.

The present invention accordingly relates to a process for preventing undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds by maintaining an effective concentration of a stabilizer system which comprises N-oxyl radicals, wherein

- (i) an electronic signal which correlates with the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is obtained periodically or continuously,



(ii) the electronic signal is compared with a reference value and

5 (iii) an addition of stabilizer system to the mixture is controlled according to the comparison.

The present invention also relates to a process for isolating ethylenically unsaturated compounds from a mixture containing them by distillation of the mixture while maintaining an
10 effective concentration of a stabilizer system in the mixture which comprises free N-oxyl radicals, wherein

(i) an electronic signal which correlates with the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is
15 obtained periodically or continuously,

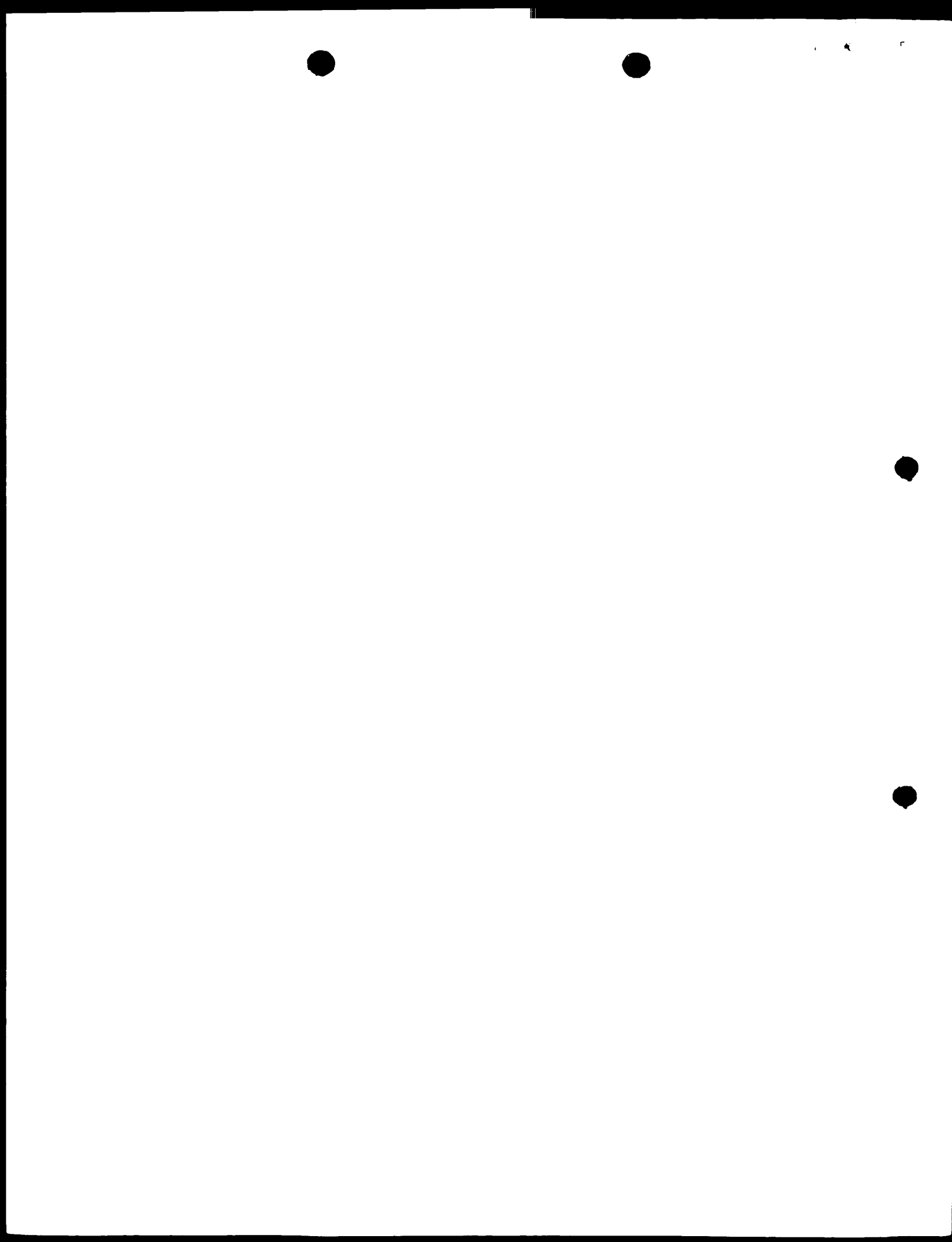
(ii) the electronic signal is compared with a reference value and

20 (iii) an addition of the stabilizer system to the mixture is controlled according to the comparison.

In a preferred process, the distillation is carried out in a cascade of a plurality of distillation columns, wherein a high
25 boiler fraction containing the stabilizer system accumulates in the bottom of at least one distillation column and a part-stream of the high boiler fraction is removed and is mixed with the feed of an upstream column.

30 The concentration of the N-oxyl radicals in the mixture to be stabilized is preferably at least 0.1 ppm, in particular from 1 to 500 ppm, particularly preferably from 5 to 150 ppm, based on ethylenically unsaturated compound.

35 N-Oxyl radicals used according to the invention are characterized by at least one unpaired electron. They can therefore readily be detected, for example, by ESR (electron spin resonance) or EPR (electron paramagnetic resonance) spectroscopy. These spectroscopy methods are based on the fact that the electron has
40 a spin s of $1/2$. If such a particle is brought into homogeneous constant magnetic field H_0 , the field exerts on the particle a force which attempts to turn this magnetic moment and hence its spin vector in the field direction. Under the influence of this force, the electron performs a precession movement about the axis
45 of the external field, which is usually referred to as Larmor precession. If a second high frequency magnetic field H_1 is added perpendicular to the constant field H_0 , resonance occurs if the



frequency of the H_1 field ν is equal to the frequency of the Larmor precession ν_L . The incidence of an electromagnetic wave of suitable frequency ν results in magnetic resonance absorption, the magnitude of which can be measured.

5

Accordingly, the electronic signal is preferably obtained by exposing the mixture or a portion thereof to a magnetic field and simultaneously applying an alternating electromagnetic field, the resonance caused by the N-oxyl radicals being detected.

10

Usually, the constant magnetic field H_0 has a constant magnitude in the region of about 0.34 Tesla. The frequency of the high-frequency magnetic field H_1 is varied continuously until resonance occurs. At a field strength of 0.34 Tesla, the

15

absorption of the N-oxyl radicals is in the microwave range ($\nu \approx 10^{10}$ Hz). Since, with the novel use of N-oxyl radicals, the frequency at which resonance is to be expected is known, it is possible to dispense with expensive apparatuses for varying the frequency of the magnetic field H_1 . It is therefore possible to

20

effect exposure to a fixed frequency ν_f which is at or close to the resonance maximum of N-oxyl radicals used, for a given constant magnetic field H_0 . This considerably reduces the cost of the apparatus for carrying out the novel process.

25 In a practical embodiment, for example, a flow-through measuring cell with an integrated magnet, resonator and microwave bridge is used. The flow-through measuring cell is arranged, for example, at a suitable point in a pipeline through which the mixture to be stabilized flows. Often, it is desirable to keep the sample free

30 from flow during the ESR measurement. In this case, the measuring cell is advantageously arranged in a bypass line which is connected, for example via a T-connector and a directional valve, to the pipeline carrying the mixture. By switching the valve, the mixture is briefly passed through the bypass line until the

35 measuring cell is full. The bypass line is then disconnected from the pipeline by switching the valve again. In the measuring cell, the ESR spectrum is then measured on the stationary sample. After the measurement, the valve is switched again, with the result that the measuring cell is rinsed and is filled with fresh

40 mixture. The operations of rinsing, disconnecting and measuring are repeated periodically. Preferably, they are automated.

Suitable EPR/ESR spectrometers having flow-through measuring cells are sold, for example, by Magnettech GmbH, Berlin, under the name "Miniscope".

45



The initially detected resonance signal can be converted into a more expedient electronic signal, preferably using a suitably programmed data processor, for example by integration, filtration and/or other operations. The electronic signal obtained

5 correlates with the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture. It may be a DC signal of variable voltage or an AC signal of variable amplitude and/or frequency. Other signal shapes are possible. Suitable signal shapes are familiar to persons skilled in the art of measurement and control technology.

10 The electronic signal may be proportional to the concentration of the N-oxyl radicals but may also correlate with the concentration according to any other mathematical function which leads to the actual concentration of the N-oxyl radical. The electronic signal is then compared with a reference value. This comparison is

15 preferably performed automatically by a comparator suitable for this purpose. Comparison can be performed, for example, by calculating a signal which is the difference between the electronic signal and the reference value. A person skilled in the art in the area of measurement and control technology can

20 readily provide a suitable arrangement and circuit for carrying out the comparison.

The reference value may be a freely selectable, constant value which corresponds, for example, to an empirically determined,

25 effective concentration of N-oxyl radicals. However, it is also possible for the reference value in turn to be dependent on further measured variables. The further measured variables are preferably likewise measured periodically or continuously and provided in the form of an electronic signal. Such further

30 measured variables include, for example, the temperature of the mixture, the ambient temperature, the redox potential of the mixture, the NIR transmission or absorption, the turbidity, the viscosity, the density or the refractive index of the mixture. Thus, the reference value can be adapted to all cases in which a

35 relatively large amount of stabilizers is temporarily required for preventing an undesired polymerization, for example in the event of a temperature increase.

The addition of the stabilizer system to the mixture is

40 controlled according to the comparison of the electronic signal with the reference value. The addition of the stabilizer system is preferably effected by means of an automatic metering unit with which preselectable amounts, for example of a solution, described below, of the stabilizer system in a suitable solvent,

45 can be added. Metering pumps, micrometering pumps, differential



metering pumps, for example having twin screws as a conveying element, etc. are suitable.

In many cases, it is advantageous to provide continuous metering
5 of the stabilizer system into the mixture, which metering is modulated according to the comparison.

If it is found in the comparison that the concentration of N-oxyl radicals which corresponds to the electronic signal determined is
10 lower than that corresponding to the reference value, measures are initiated to increase the concentration of the N-oxyl radicals, for example addition of stabilizer system to the mixture or an increase in the rate of addition. If on the other hand, the comparison reveals that the concentration corresponding
15 to the electronic signal determined is higher than that corresponding to the reference value, the addition of stabilizer system is suppressed or the rate of addition is decreased.

The addition of the stabilizer system is preferably controlled in
20 such a way that the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is at least 0.1 ppm, in particular from 1 to 1000 ppm, particularly preferably from 1 to 500 ppm, preferably from 5 to 150 ppm.

25 In the novel distillation process the stabilizer system is preferably added to the bottom of the distillation or to at least one bottom of an arrangement of a plurality of distillation apparatuses, such as distillation columns, or is mixed with the feed to the distillation apparatus.

30

The mixtures in the context of the invention may be pure ethylenically unsaturated compounds or any homogeneous or heterogeneous mixtures which contain ethylenically unsaturated compounds in a concentration such that a polymerization, usually
35 a free radical polymerization, can take place.

Ethylenically unsaturated compounds within the scope of the invention are in particular

- α,β -ethylenically unsaturated C₃-C₆-monocarboxylic acids or
40 C₄-C₆-dicarboxylic acids, such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid and itaconic acid,
- esters of α,β -ethylenically unsaturated C₃-C₆-monocarboxylic acids or C₄-C₆-dicarboxylic acids, such as methyl
(meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate,
45 isobutyl (meth)acrylate, tert-butyl (meth)acrylate and 2-ethylhexyl (meth)acrylate,



- vinylaromatic compounds, such as styrene, α -methylstyrene, o-chlorostyrene, vinyltoluenes, divinylbenzene, nitrostyrene and styrenesulfonic acid,
- heteroaromatic vinyl compounds, such as vinylpyridine,
- 5 - vinyl esters of C_1 - C_{18} -monocarboxylic acids or dicarboxylic acids, such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl n-butyrate, vinyl laurate and vinyl stearate,
- linear or branched 1-olefins or cyclic olefins, e.g. propene, butene, isobutene, pentene, cyclopentene, hexene,
- 10 - cyclohexene, octene, 2,4,4-trimethyl-1-pentene, if desired as a mixture with 2,4,4-trimethyl-2-pentene, C_8 - C_{10} -olefin, 1-dodecene, C_{12} - C_{14} -olefin, octadecene, 1-eicosene and C_{20} - C_{24} -olefin,
- acrylonitrile and methacrylonitrile,
- 15 - vinyl and allyl alkyl ethers having 1-40 carbon atoms in the alkyl radical, it being possible for the alkyl radical to carry further substituents, such as hydroxyl, amino or dialkylamino or one or more alkoxyate groups, e.g. methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether,
- 20 - vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, vinyl cyclohexyl ether, vinyl 4-hydroxybutyl ether, decyl vinyl ether, dodecyl vinyl ether, octadecyl vinyl ether, 2-(diethylamino)ethyl vinyl ether, 2-(di-n-butylamino)ethyl vinyl ether, methyldiglycol vinyl ether and the corresponding allyl
- 25 - ethers, or mixtures thereof,
- acrylamides and alkyl-substituted acrylamides, e.g. acrylamide, methacrylamide, N-tert-butylacrylamide and N-methyl (meth)acrylamide,
- vinyl halides and vinylidene halides, such as vinyl chloride,
- 30 - vinylidene chloride, vinyl fluoride and vinyl bromide,
- polyethylenically unsaturated compounds, such as butadiene and chloroprene,
- sulfo-containing monomers, such as allylsulfonic acid, methallylsulfonic acid, vinylsulfonic acid,
- 35 - allyloxybenzenesulfonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, the alkali metal or ammonium salts thereof, sulfopropyl acrylate and sulfopropyl methacrylate,
- C_1 - C_4 -hydroxyalkyl esters of ethylenically unsaturated
- 40 - C_3 - C_6 -monocarboxylic acids or C_4 - C_6 -dicarboxylic acids, in particular of acrylic acid, methacrylic acid or maleic acid, or the derivatives alkoxyated with 2-50 mol of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof, or esters of said acids with C_1 - C_{18} -alcohols alkoxyated with
- 45 - 2-50 mol of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof, e.g. hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, 1,4-butanediol monoacrylate,



- ethyldiglycol acrylate, methylpolyglycol acrylate (11 EO), methacrylates of C₁₃/C₁₅-oxo alcohols reacted with 3, 5, 7, 10 or 30 mol of ethylene oxide, or mixtures thereof,
- vinylphosphonic acid, dimethyl vinylphosphonate and other
 - 5 phosphorus-containing monomers,
 - alkylaminoalkyl (meth)acrylates or alkylaminoalkyl (meth)acrylamides or their quaternization products, e.g. 2-(N,N-dimethylamino)ethyl (meth)acrylate, 3-(N,N-dimethylamino)propyl (meth)acrylate,
 - 10 2-(N,N-triethylammonium)ethyl (meth)acrylate chloride, 2-dimethylaminoethyl (meth)acrylamide, 3-dimethylaminopropyl(meth)acrylamide and 3-trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamide chloride,
 - allyl esters of C₁-C₃₀-monocarboxylic acids,
 - 15 - N-vinyl compounds, such as N-vinylformamide, N-vinyl-N-methylformamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinylimidazole, 1-vinyl-2-methylimidazole, 1-vinyl-2-methylimidazoline, N-vinylcaprolactam and vinylcarbazole,
 - 20 - diallyldimethylammonium chloride,
 - acrolein and methacrolein,
 - monomers containing 1,3-diketo groups, e.g. acetoacetoxyethyl (meth)acrylate or diacetoneacrylamide,
 - monomers containing urea groups, such as ureidoethyl
 - 25 (meth)acrylate, acrylamidoglycolic acid, methacrylamidoglycolate methyl ether,
 - silyl-containing monomers, e.g. trimethoxysilylpropyl (meth)acrylate,
 - glycidyl-containing monomers, e.g. glycidyl (meth)acrylate.

30

The invention is particularly suitable for preventing undesired polymerization of mixtures containing vinylaromatic compounds, in particular during their distillation.

- 35 Typical mixtures which contain one or more of the abovementioned ethylenically unsaturated compounds are, for example, the crude mixtures which are initially obtained in the preparation of the unsaturated compounds from suitable precursor compounds and from which the pure ethylenically unsaturated compounds are isolated
- 40 by distillation or other working-up methods. A preferred example is crude styrene, i.e. a crude mixture which is obtained in the preparation of styrene from ethylbenzene and contains minor amounts of toluene, benzene, cumene and/or α -methylstyrene in addition to styrene and ethylbenzene. Furthermore, crude styrene
- 45 typically contains up to 3, for example from 0.5 to 1.2%, by weight, based on styrene, of components having a higher boiling point than styrene (i.e. higher boilers), such as stilbenes,



styrene oligomers and styrene polymers as well as diphenylethane and 2-phenylnaphthalene. Typical mixtures have, for example, the following composition: 1% of benzene, 2% of toluene, 40% of ethylbenzene, 56% of styrene and 1% of higher boilers.

5

The esterification mixtures which were obtained in the esterification of acrylic acid or methacrylic acid with monohydric or polyhydric alcohols and from which the pure alkyl (meth)acrylate can be isolated by distillation are a further

10 typical example.

Another typical mixture is a steam cracker fraction having a high content of α -olefins.

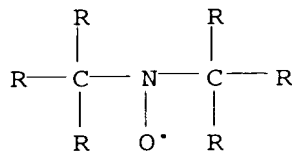
15 A further area of use of the invention is the chemical conversion of ethylenically unsaturated compounds in reaction in which the C-C double bond is not involved, for example the quaternization of amino-containing ethylenically unsaturated compounds.

20 For the purposes of the invention, the stabilizer system which comprises N-oxyl radicals is used. The N-oxyl radicals are stable free radicals which are sometimes also referred to as persistent radicals. They have one or more unpaired electrons. As a rule, they can be prepared as a pure substance and have a shelflife of
 25 years without decomposition. They themselves are not capable of initiating a free radical polymerization. They readily scavenge organic radicals which are spontaneously formed from ethylenically unsaturated compounds, for example during distillation. As a rule, the N-oxyl radicals are sterically
 30 hindered, i.e. they are derived from a secondary amine whose hydrogen atoms in α -position to the nitrogen atom which carries the oxyl group are all substituted, for example by alkyl groups.

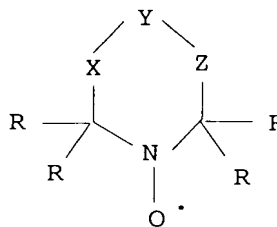
In addition to the N-oxyl radicals, the stabilizer system may
 35 contain further components, such as the polymerization inhibitors or activators described below.

Suitable N-oxyls have, for example, the following structures

40



or



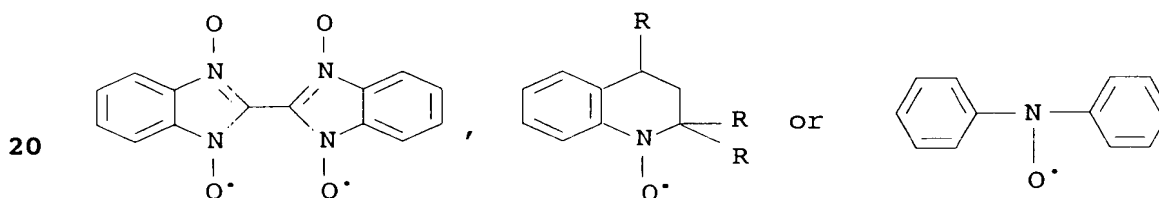
45



10

where R are identical or different alkyl, cycloalkyl, aralkyl or aryl radicals of up to 24 carbon atoms, it being possible for geminal R radicals also to be linked in pairs to form a ring system, and X, Y and Z, independently of one another, are CR'₂,
 5 CR'OH, CR'(COOH), O, S, CO or a chemical bond, with the proviso that not more than one X, Y or Z radical is O or S and not more than one X, Y or Z radical is a chemical bond. R' is hydrogen or an alkyl, cycloalkyl, aralkyl or aryl radical of up to 24 carbon atoms. For example, R is a C₁-C₂₀-alkyl radical, in particular
 10 C₁-C₈-alkyl radical, a C₅- or C₆-cycloalkyl radical, a benzyl radical or a phenyl radical. X-Y-Z is, for example, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CO-O- or -CH₂-O-.

Furthermore, N-oxyl compounds having aromatic substituents, such
 15 as the following structures



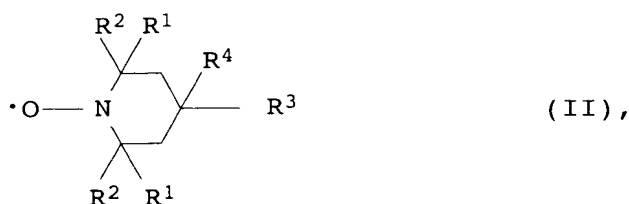
where the aromatic rings each furthermore carry 1 to 3 inert substituents, e.g. C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, ester, amide or
 25 cyano, are also suitable.

Preferably used N-oxyl radicals are those which are derived from cyclic amines, for example from piperidine or pyrrolidine compounds which may contain a further heteroatom, such as
 30 nitrogen, oxygen or sulfur, in the ring, this heteroatom not being in the neighboring position to the amine nitrogen. The steric hindrance is provided by substituents in both neighboring positions to the amine nitrogen, suitable substituents being hydrocarbon radicals, which replace all 4 hydrogen atoms of the
 35 α-CH₂ groups. Examples of substituents are phenyl, C₃-C₆-cycloalkyl, benzyl and in particular C₁-C₆-alkyl, it also being possible for the alkyl radicals bonded to the same α carbon atom to be linked to one another to form a 5- or 6-membered ring. Preferably used N-oxyls are sterically hindered amine derivatives
 40 of 2,2,6,6-tetraalkylpiperidine.

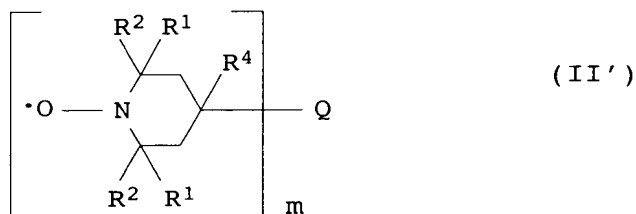
Preferred N-oxyl compounds are those of the formula (II) or (II')



5



10



15 where

20 R^1 and R^2 independently of one another, are each C_1 - C_4 -alkyl or phenyl or R^1 and R^2 , together with the carbon atom to which they are bonded, form a 5- or a 6-membered, unsubstituted or substituted, saturated hydrocarbon ring which may contain 1 or 2 heteroatoms, selected from O, S and N, and 1 or 2 keto groups,

25 R^3 is hydrogen, hydroxyl, amino, SO_3H , SO_3M , PO_3H_2 , PO_3HM , PO_3M_2 , an organosilicon radical or a monovalent organic radical bonded via carbon, oxygen or nitrogen and preferably of 1 to 36 atoms, M being an alkali metal, preferably Li, Na or K,

30 R^4 is hydrogen, C_1 - C_{12} -alkyl or C_1 - C_{12} -alkoxy

or R^3 and R^4 together are oxygen

35 or R^3 and R^4 , together with the carbon atom to which they are bonded, form a 5- or 6-membered, unsubstituted or substituted, saturated ring which may contain 1 or 2 heteroatoms, selected from O, S and N, and 1 or 2 keto groups,

40 Q is a m-valent organic radical bonded via carbon, oxygen or nitrogen and preferably of 2 to 10,000, in particular 4 to 2000, atoms and

m is from 2 to 100, preferably 2 or 3.

45



12

R¹ and R² may be C₁-C₄-alkyl, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl, or together they may form a tetra- or pentamethylene group. R¹ and R² are each preferably methyl.

5

Examples of suitable radicals R⁴ are hydrogen, the abovementioned C₁-C₄-alkyl groups and pentyl, sec-pentyl, tert-pentyl, neopentyl, 2,3-dimethylbut-2-yl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, 2-methylhexyl, 2-ethylhexyl, octyl, isooctyl, 2-ethylhexyl,

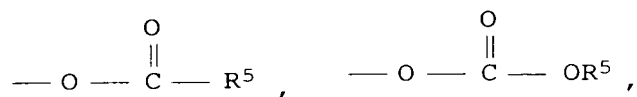
10 nonyl, 2-methylnonyl, isononyl, 2-methyloctyl, decyl, isodecyl, 2-methylnonyl, undecyl, isoundecyl, dodecyl and isododecyl.

Preferred radicals R³ are hydrogen,

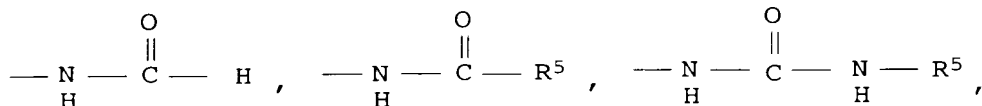
15 C₁-C₂₀-alkyl, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl and pentyl,

hydroxyl,

20 C₂-C₂₀-alkoxy, such as methoxy, ethoxy, propoxy and tert-butoxy,



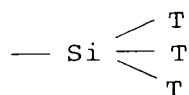
25



where R⁵ is C₁-C₁₂-alkyl, C₆-C₁₂-aryl or C₇-C₁₄-aralkyl,

30

and organosilicon radicals of the formula




35

where the groups T may be identical or different and are C₁-C₁₂-alkyl or phenyl.

Examples of such organosilicon radicals are -Si(CH₃)₃ and

40 -Si(C₂H₅)₃.

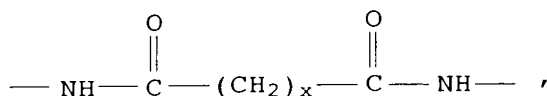
R³ and R⁴, together with the carbon atom to which they are bonded may be, for example .

45

Preferred radicals Q are, for example, the following radicals

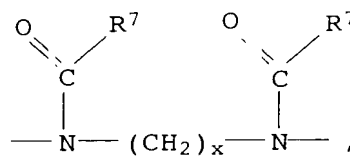
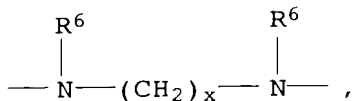


13

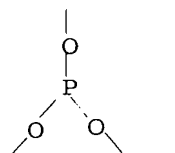
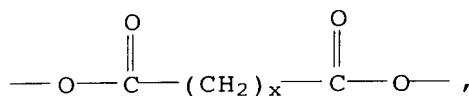


5

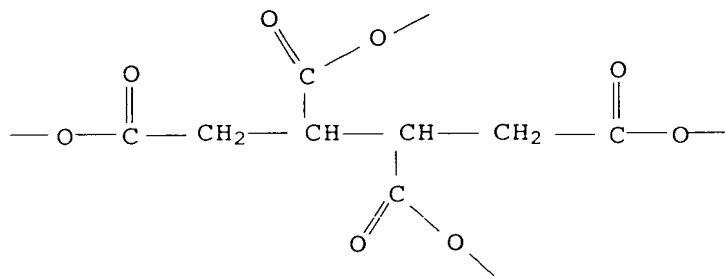
10



15



20



25

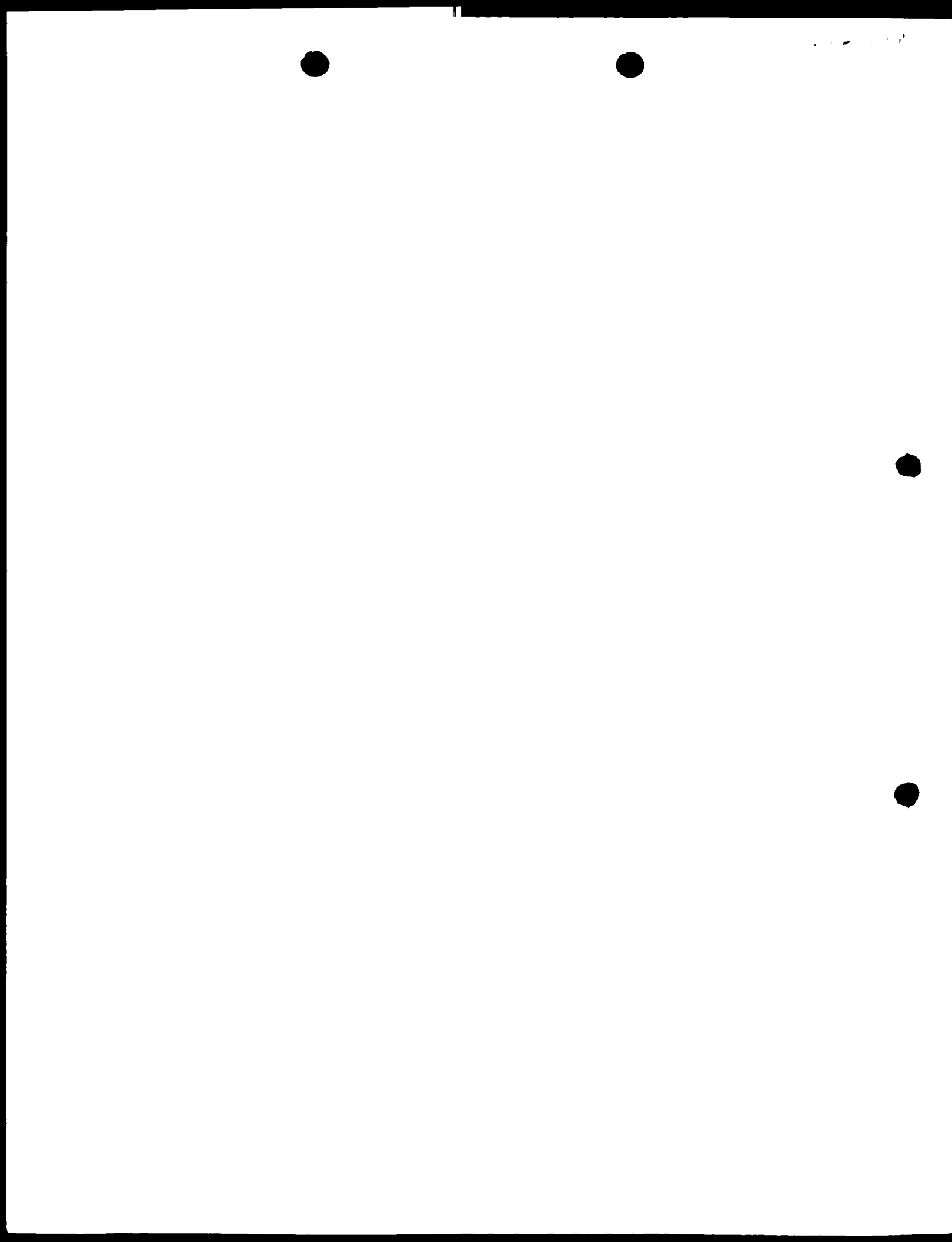
where

R⁶ is C₁-C₁₂-alkyl,30 R⁷ is hydrogen or C₁-C₁₈-alkyl, and

x is from 1 to 12.

Further suitable N-oxyls are also oligomeric or polymeric
 35 compounds which have a polysiloxane as the polymer main chain and
 are substituted in the side chain by N-oxyl groups which are
 derived from 2,2,6,6-tetraalkylpiperidine. The preferably used
 N-oxyl group is the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl radical.
 Examples of such N-oxyls likewise to be used according to the
 40 invention are to be found in WO 69/17002. Examples of syntheses
 of the aminocompounds on which the N-oxyls are based are also
 mentioned in this publication.

45



Further N-oxyl radicals suitable according to the invention are the N-oxyl radicals stated in DE-19651307, as part of the mixture disclosed there. This publication is hereby incorporated in its entirety.

5

Preferred nitroxyl compounds are the following:

- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-one,
- 10 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl acetate,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl 2-ethylhexanoate,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl stearate,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl benzoate,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl (4-tert-butyl)benzoate,
- 15 bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) succinate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) adipate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) n-butylmalonate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) phthalate,
- 20 bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) isophthalate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) terephthalate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)
- hexahydroterephthalate,
- N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipamide,
- 25 N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)caprolactam,
- N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)dodecylsuccinimide,
- 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-s-triazine,
- N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-
- 30 formyl-1,6-diaminohexane,
- 4,4'-ethylenebis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-one) and
- tris(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin-4-yl) phosphite.

The N-oxyl radicals used according to the invention can be

- 35 prepared by various synthesis steps known per se. A preferred method of preparation makes use of the oxidation of secondary amine, whose NH group is oxidized to the corresponding N-oxyl group. Suitable oxidizing agents are peroxides, such as H_2O_2 , tert-butyl hydroperoxide, cumyl hydroperoxide, peracids, such as
- 40 metachloroperbenzoic acid, α -chloroperbenzoic acid, paracetic acid, paranitroperbenzoic acid or perbenzoic acid, or magnesium monoperoxyphthalate. The oxidation can be carried out in an inert solvent, such as CH_2Cl_2 , petroleum ether, toluene, xylene or benzene.

45



The parent secondary amines are either known from the literature or can be readily prepared by a person skilled in the art of organic chemical synthesis by modifying processes known per se. DE 19651307 discloses the preparation of various N-oxyl radicals
5 suitable according to the invention.

The stabilizer system can be added as such or in the form of a solution as solvent, such as water, C₁-C₆-alkanols, such as methanol, ethanol, propanol, n-butanol, isobutanol and
10 tert-butanol, if required as a mixture with water, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone or methyl butyl ketone, diols such as glycol or propylene glycol, and their alkyl mono- and diethers, oligomeric or polymeric ethylene glycols and propylene glycols and their alkyl ethers, diamines,
15 such as ethylenediamine or propylenediamine and their alkyl mono- or diiminoethers, oligomeric or polymeric ethylenediamines and their alkyl iminoethers. Preferably, however, the mixture to be stabilized is used in the form of a solvent or suspending medium for the stabilizer system. Thus, the mixture obtained in the
20 dehydrogenation of ethylbenzene and predominantly comprising styrene, ethylbenzene, toluene and further substituted aromatics can be used for this purpose.

An important application of the invention is the isolation of
25 ethylenically unsaturated compounds from a corresponding crude mixture by distillation, for example the isolation of styrene from crude styrene by distillation. Below, the invention is illustrated with reference to the isolation of styrene from crude styrene, but is not restricted thereto. Unless otherwise evident
30 from the context, all statements apply correspondingly to other ethylenically unsaturated compounds and mixtures containing them.

A typical arrangement for the industrial distillation of styrene is described in Kunststoff-Handbuch, Volume 4 (Polystyrol),
35 Section 2.3.1.4, 30 et seq. (Munich 1996).

Because the boiling points of styrene and ethylbenzene are close together (145 and 136°C, respectively, at atmospheric pressure) and the purity of the styrene has to meet high requirements, this
40 purification requires an expensive distillation procedure. Purification is effected as a rule by distillation in a cascade comprising a plurality of distillation columns, the bottom discharge of one distillation column being fed in each case into the downstream distillation column. The number of successive
45 columns is denoted below by n. The feed is preferably effected in each case in the region of the middle of the column. In the first column, the styrene-containing mixture is introduced as feed. The



parameter n is a positive integer ≥ 2 and indicates the number of distillation columns in the cascade. In general, it is preferable if n is from 2 to 4, e.g. 2 or 3. As a rule, pure styrene is taken off via the top in the n th distillation column while the components of the crude styrene which have a lower boiling point than that of styrene are taken off via the top in the distillation columns upstream of the n th column. The bottom discharge of the n th column can be fed to a concentrator, for example a thin-film evaporator or flash evaporator, for isolating residual amounts of styrene and/or methylstyrenes. The low boiler fraction obtained can be further separated in a working-up column. The arrangement and connection of the individual distillation columns for carrying out the novel process can be readily determined by a person skilled in the art, on the basis of his technical judgment. An apparatus for obtaining the electronic signal is provided at a suitable point, for example in at least one column bottom or pipeline.

In the first distillation column, the styrene-containing mixture is introduced as feed. In a suitable embodiment of the invention, an apparatus for online ESR measurement is provided in the bottom of at least one downstream column or in the pipeline via which the bottom discharge is passed into the next column. The stabilizer system is preferably introduced into at least one distillation column upstream of the n th distillation column, for example into the first distillation column. The stabilizer system can expediently be mixed with the feed of a distillation column or added to the bottom of the column. The addition of the stabilizer system is controlled, according to the invention, by comparing the electronic signal, which correlates with the concentration of the N-oxyl radicals in the crude styrene column, with a reference value which is chosen so that it corresponds to an N-oxyl radical concentration of, for example, 1-1000 ppm.

The N-oxyl radicals and the optional components of the stabilizer system are sparingly volatile compounds. A high boiler fraction which contains the stabilizer system therefore accumulates in the bottom of the n th distillation column.

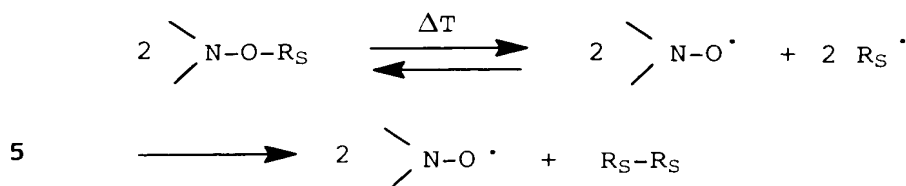
In a preferred embodiment, a part-stream of the solution of the stabilizer system which collects in the bottom of the n th distillation column is recycled to the high boiler fraction and is added to the feed of at least one distillation column upstream of the n th distillation column. The recycled stream can be divided up and fed in at a plurality of points, for example to the feed of the first and to the feed of the second column. Expediently, the recycled stabilizer solution is mixed with the



feed of an upstream distillation column; however, the recycled solution can also be added directly to the bottom of an upstream distillation column.

- 5 As a rule, it is preferable if the high boiler fraction removed from the bottom of the n th distillation column is concentrated before recycling or discharge, i.e. is freed from low boilers. For example, apparatuses such as a thin-film evaporator or flash evaporator are suitable for this purpose. The low boiler fraction
- 10 obtained can be further separated in a working-up column into styrene and α - or β -methylstyrene. After the concentration, the concentration of the N-oxyl radicals in the high boiler fraction is in general from 0.2 to 100 g/l.
- 15 The N-oxyl radicals are preferably used in an amount such that the concentration of the N-oxyl radicals in the bottom of each distillation column is at least 0.1 ppm, in particular from 1 to 500 ppm, preferably from 5 to 150 ppm. The amount in the bottom of a distillation column is composed of any recycled amount and
- 20 freshly added amount of N-oxyl radicals. The novel process is particularly advantageous if some of the high boiler fraction is recycled because it permits optimum utilization of the active N-oxyl radicals contained in the recycled portion. The metering of fresh stabilizer system is controlled in such a way that only
- 25 the difference between recycled amount of N-oxyl radicals and specified effective concentration is added. Larger excess amounts, which for safety reasons are unavoidable in processes to date because the N-oxyl radical concentration was not accurately known, are not required in the novel process.
- 30 The N-oxyl radicals used according to the invention are effective inhibitors for styrene polymerization and greatly suppress the formation of styrene polymers during the distillation. In the bottom of the n th distillation column, there is as a rule a
- 35 higher temperature than in the bottoms of the upstream columns since fractions having a lower boiling point than that of styrene are distilled off in the upstream columns while styrene is taken off via the top in the n th column. It is assumed that partial reactivation of the N-oxyl radicals takes place in the bottom of
- 40 the n th distillation column. The reactivation can be illustrated by the following equation:





where R_S is an organic radical comprising one or more styrene radicals. The bonding of the R_S radical to the oxygen atom of the nitroxyl radical is reversible at elevated temperatures. When the temperature is increased, a steady-state concentration of free R_S radicals is present in an equilibrium reaction, and said radicals can combine in pairs, the nitroxyl radicals being liberated again.

- 15 The number of cycles Z during which on average the N-oxyl radicals pass through the $(n-1)$ th distillation column can be defined as a measure of the recycling of N-oxyl radicals which are contained in the recycled stream of the high boiler fraction.
- 20 The number of cycles Z is related by the following equation to the portion x of recycled high boiler fraction, based on the total amount of high boiler fraction which is obtained in the bottom of the n th distillation column:

$$25 \quad Z = \frac{1}{1-x}$$

- Preferably, the N-oxyl radicals pass through the $(n-1)$ th distillation column on average at least 1.4, preferably 2.0, in particular 2.5, particularly preferably 3, times. In general, amounts of more than 0.3, preferably more than 0.5, in particular more than 0.6, and particularly preferably more than 0.67, of the recycled stabilizer solution correspond to said numbers of cycles. In general, it is preferable to recycle from 10 to 90, preferably from 30 to 85, in particular from 50 to 80, % by weight of the high boiler fraction obtained in the bottom of the n th distillation column.

- It has been found that particularly good reactivation of the recycled stabilizer solution can be achieved if the part-stream is heated to more than 130°C prior to recycling. In a preferred embodiment of the novel process, the part-stream of the solution of the stabilizer system is heated to more than 130°C, in particular 135-160°C, prior to recycling. The heating can expediently be carried out over a period of from 1 to 300, preferably from 10 to 60, minutes.



According to a further preferred embodiment of the novel process, the part-stream of the solution of the stabilizer system is treated with oxygen prior to recycling. The treatment with oxygen can be carried out at from 20 to 200°C, preferably from 50 to 5 170°C, in particular from 100 to 150°C. The treatment with oxygen can advantageously be carried out using an oxygen-containing gas mixture, in particular a gas mixture comprising essentially oxygen and nitrogen, the oxygen content of said gas mixture being from 3 to 10% by volume. A suitable oxygen-containing gas mixture 10 is, for example, clean air. The treatment can be effected at atmospheric or superatmospheric pressure. The treatment with oxygen leads to an effective regeneration of free N-oxyl radicals.

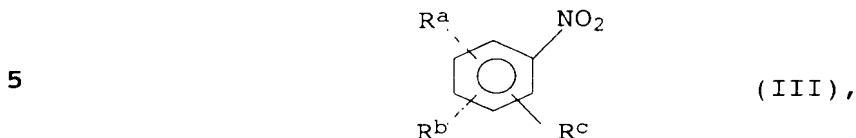
15 All apparatuses which permit a liquid, in particular viscous liquid, to be brought into contact with a gas are essential for carrying out the oxygen treatment, for example apparatuses for pumping a gas through a liquid, for forcing a gas stream into a liquid stream, etc. Suitable mixing containers, for example 20 stirred mixing containers, may also be provided.

In a preferred embodiment of the novel process, the stabilizer system furthermore contains at least one polymerization retardant. Polymerization retardants are defined as substances 25 which do not completely inhibit a free radical polymerization of the styrene monomers but reduce the polymerization rate. The combination of the N-oxyl radicals to be used according to the invention with at least one polymerization retardant has the advantage that, for example in the case of an operating fault 30 when the concentration of N-oxyl radicals falls below a threshold value required for effective inhibition, polymerization of the amount of monomers present in the system does not start abruptly. Rather, there is a slow increase in the oligomer or polymer content, so that, if required, countermeasures can be taken. The 35 combination of the N-oxyl radicals with a polymerization retardant furthermore has a synergistic effect. This is because the different action mechanisms supplement one another, and with the same total concentration of the stabilizer system, the greater polymerization-inhibiting effect is achieved with the use 40 or combination of N-oxyl radicals with a polymerization retardant than with the isolated use of N-oxyl radicals or polymerization retardants. Preferably, the polymerization retardant is used in an amount of from 50 to 2000 ppm, based on styrene. The weight ratio of N-oxyl radicals to polymerization retardant is 45 preferably from 1:20 to 20:1.



20

Particularly suitable polymerization retardants are aromatic nitrocompounds, in particular of the formula III



where

- 10 R^a , R^b and R^c , independently of one another, are each hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, halogen or a radical of the formula CN , SCN , NCO , OH , NO_2 , $COOH$, CHO , SO_2H or SO_3H ,

it being possible for the aromatic ring to be benzofused.

- 15 Suitable compounds are, for example, 1,3-dinitrobenzene, 1,4-dinitrobenzene, 2,6-dinitro-4-methylphenol, 2-nitro-4-methylphenol, 2,4,6-trinitrophenol, 2,4-dinitro-1-naphthol, 2,4-dinitro-6-methylphenol,
- 20 2,4-dinitrochlorobenzene, 2,4-dinitrophenol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphenol, 4-cyano-2-nitrophenol or 3-iodo-4-cyano-5-nitrophenol. Aromatic nitrocompounds, such as 2,6-dinitro-4-methylphenol, 2-nitro-4-methylphenol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphenol or 2,4-dinitro-6-methylphenol, are
- 25 preferably used.

- The stabilizer system in the novel process can, if required, also contain one or more costabilizers from the group consisting of the aromatic nitroso compounds, phenothiazines, quinones,
- 30 hydroquinones and their ethers, phenols and their ethers, hydroxylamines and phenylenediamines.

Further costabilizers may also be substituted phenols or hydroquinones, for example the following:

- 35 4-tert-butylpyrocatechol, methoxyhydroquinone, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, n-octadecyl- β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
- 40 benzene, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, 1,3,5-tris[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl] isocyanurate, 1,3,5-tris(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl) isocyanurate or pentaerythrityl tetrakis[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate].

45



21

In a preferred embodiment of the novel process, the stabilizer system furthermore contains an activator in addition to the N-oxyl radicals used according to the invention. An activator is defined as a chemical compound which is capable of increasing the activity of the N-oxyl radicals by catalyzing, for example, free radical combination reactions.

Preferably, the activator is used in an amount of from 0.01 to 20% by weight, based on the N-oxyl radicals.

10

Suitable activators are in particular iron compounds or other transition metal compounds, in particular those which can exist in different valency states.

15 Preferred iron compounds suitable as activators are selected from the group consisting of the

- a) iron carbonyls and carbonyl ferrates,
- b) organometallic iron carbonyl compounds,
- c) unsubstituted and substituted ferrocene compounds,
- 20 d) iron compounds having ligands which contain oxygen, nitrogen, sulfur or phosphorus as donor atoms, alone or as a mixture,
- e) iron halide and iron pseudohalide compounds.

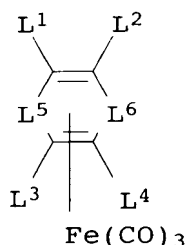
Group a) includes, for example, compounds such as iron

- 25 pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, diiron nonacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, triiron dodecacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, or hexairon octadecacarbonyl, $\text{Fe}_6(\text{CO})_{18}$, all of which are soluble in slightly polar or nonpolar media. The carbonyl ferrates, such as $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{M}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ and $\text{M}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$, where M is one equivalent of an alkali metal or alkaline earth
- 30 metal, may also be mentioned here. The corresponding Na compounds are preferably used.

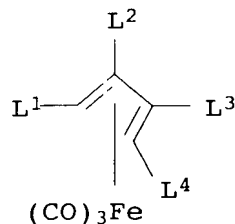
Organometallic iron carbonyl compounds of group b) are, for example, compounds of the formula

35

40



or



where

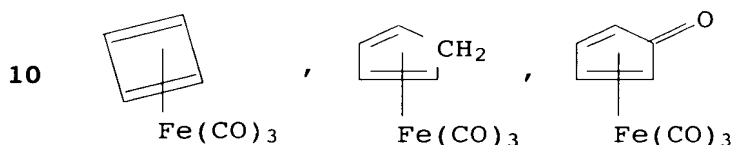
45



$L^1 - L^4$ are each hydrogen or C_1-C_4 -alkyl, such as methyl, ethyl, propyl or tert-butyl

L^5, L^6 are each $-(CH_2)_n-$ or $-CO-$, where, for L^5 and L^6 , n independently of one another are 0, 1, 2 or 3.

Examples of suitable compounds are



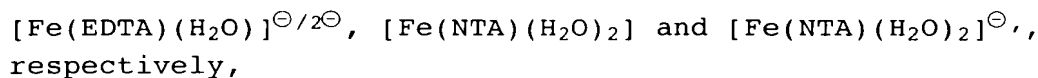
Compounds of group c) which are to be used according to the invention include ferrocene itself and the derivatives substituted on one or both cyclopentadienyl rings. Dimeric ferrocene derivatives may also be used.

For example, complexes or salts of $Fe(II)/Fe(III)$ with O-containing ligands, such as sulfate, acetate, oxalate, citrate, tartrate, lactate, gluconate or acetylacetonate (acac), may be used as compounds of group d).

However, further exclusively or predominantly O-containing ligands for $Fe(II)$ or $Fe(III)$ may also be cyclic polyethers, such as spherands, cryptands, cryptaspherands, hemispherands, coronands or open-chain ethers of this group and podands.

It is also possible to use complexes with N-containing chelate ligands, such as ethylenediamine (en), 1,10-phenanthroline (phen), 1,8-naphthpyridine (napy), 2,2'-bipyridine (pipy) and dibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza-(14)annulene (taa), as well as complexes of iron with various, substituted porphyrin ligands, as known from the literature (for example, B. Mennier, Chem. Rev. 92 (8) (1992), 1411-1456). Other N-containing ligands are phthalocyanine and derivatives thereof.

N,O-containing ligands, such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA), result in compounds such as



and 8-hydroxyquinoline (quin) and 5-methyl-8-hydroxyquinoline (H_3C -quin) result in compounds such as

11/11/11

11/11/11



23

$[\text{Fe}(\text{quin})_3]/[\text{Fe}(\text{quin})_3]^{2\ominus}$ and
 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{C-quin})_3]/[\text{Fe}(\text{H}_3\text{C-quin})_3]^{2\ominus}$, respectively,

which can likewise be used.

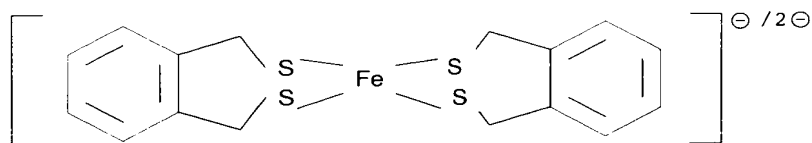
5

Further Fe compounds to be used according to the invention are Fe complexes with Schiff's bases of salicylaldehydes.

The preparation of these N,O-containing ligands is known and is carried out as a rule by condensation of aromatic or

10 heteroaromatic α -hydroxyaldehyde with an aliphatic or aromatic diamine or polyamine. Thereafter, the reaction of the ligands with an Fe salt is carried out in aqueous solution.

Other Fe compounds which have S-containing ligands and may be
 15 used are, for example,



20

or $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{4\ominus/3\ominus}$, as well as complexes of Fe(II)/Fe(III) with dithiocarbonates $\text{R}_2\text{NCS}_2^\ominus$ such as $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]^\ominus$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

25

It is also possible to use compounds of group e). Among the iron halides, the Fe(II) and Fe(III) salts of Cl and Br and the complexes $\text{FeX}_4^{\ominus/2\ominus}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) are preferably used. The iron pseudohalide compounds to be used according to the invention

30 include, for example, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$ and thiocyanate complexes of the series $[\text{Fe}(\text{SCN})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]^{x\oplus}$ ($x = 0, 1 \text{ or } 2$).

Opposite ions preferably used for all negatively charged complex ions mentioned are H^\oplus , Na^\oplus , K^\oplus and ammonium ions NH_4^\oplus and

35 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^\oplus$, but, for the hexacyanoferrates, in addition to K^\oplus , also $\text{Fe}^{2\oplus}$ in the case of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ and $\text{Fe}^{3\oplus}$ in the case of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$.

40 In the case of the positively charged complex ions mentioned, Cl^\ominus , Br^\ominus , I^\ominus , $\text{SO}_4^{2\ominus}$, $\text{H}_3\text{CCO}_2^\ominus$, $\text{CrO}_4^{2\ominus}$, BF_4^\ominus and $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\ominus$ are preferably used as opposite ions.

The example which follows illustrates the invention.

45



In a distillation unit according to Fig. 1, crude styrene which originates from the dehydrogenation of ethylbenzene is continuously distilled.

- 5 The distillation unit used consists of a benzene (toluene) column 1, to which a mixture comprising, for example, essentially styrene, ethylbenzene, benzene and toluene 1a is fed, an ethylbenzene column 2, which serves for separating off and recovering the ethylbenzene 2a, and the styrene column 3, from
10 which the pure styrene 3a is finally obtained. Ethylbenzene column 2 and styrene column 3 are each provided with reboilers 2b and 3b, respectively, i.e. they have a heatable bottom.

- The bottom discharge of column 3 is fed to the setup comprising
15 essentially apparatuses 4 and 5. 4 is a concentrator which is in the form of a thin-film evaporator or flash evaporator and in which the product stream removed from the column bottom 3 is freed from low boilers. The low boilers are further separated in a working-up column (not shown) into styrene and
20 α -(β -)methylstyrene. A part-stream of the concentrate obtained from 4 and temporarily stored in 5 is recycled to the feed of column 1 and/or 2.

- Bottom discharge from the ethylbenzene column 2 is passed, via
25 the T-distributor 7a and the directional valve 7b, periodically through the integrated ESR measuring cell 7 (magnet and alternating field source are not shown). The signal detected in the measuring cell 7 is fed via a signal converter 8 to a comparator 9 with a selectable reference value. The reference
30 value is chosen so that it corresponds to an N-oxyl radical concentration of about 200 ppm, based on crude styrene. The comparator 9 controls the addition of a solution of the stabilizer system via the metering valve 6a, said solution being stored in the storage container 6. The stabilizer system used
35 contains 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol (hydroxy-TEMPO).



We claim:

- 5 1. A process for preventing undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds by maintaining an effective concentration of a stabilizer system which comprises N-oxyl radicals, wherein
 - 10 (i) an electronic signal which correlates with the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is obtained periodically or continuously,
 - (ii) the electronic signal is compared with a reference
15 value and
 - (iii) an addition of stabilizer system to the mixture is controlled according to the comparison.
- 20 2. A process as claimed in claim 1, wherein the electronic signal is obtained by exposing the mixture or a portion thereof to a magnetic field and simultaneously applying an alternating electromagnetic field, the resonance caused by
25 the N-oxyl radicals being detected.
3. A process for isolating ethylenically unsaturated compounds from a mixture containing them by distillation of the mixture while maintaining an effective concentration of a stabilizer
30 system in the mixture which comprises free N-oxyl radicals, wherein
 - (i) an electronic signal which correlates with the
35 concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is obtained periodically or continuously,
 - (ii) the electronic signal is compared with a reference value and
 - 40 (iii) an addition of stabilizer system to the mixture is controlled according to the comparison.
4. A process as claimed in claim 3, wherein the electronic
45 signal is obtained by exposing the mixture or a portion thereof to a magnetic field and simultaneously applying an



alternating electromagnetic field, the resonance caused by the N-oxyl radicals being detected.

5. A process as claimed in claim 3 or 4, in which the
5 distillation is carried out in a cascade of a plurality of
distillation columns, wherein a high boiler fraction
containing the stabilizer system accumulates in the bottom of
at least one distillation column and a part-stream of the
high boiler fraction is removed and is mixed with the feed of
10 an upstream column.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the
concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is from 5
15 to 150 ppm, based on ethylenically unsaturated compounds.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the
stabilizer system furthermore contains a polymerization
retardant.
- 20 8. A process as claimed in claim 7, wherein the polymerization
retardant is an aromatic nitrocompound.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the
25 ethylenically unsaturated compound is a vinylaromatic
compound.
10. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein
30 the reference value is dependent on at least one further
measured variable which is selected from a temperature, a
redox potential, an NIR transmission or absorption, the
turbidity, viscosity, density or a refractive index.

35

40

45



Prevention of undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds

5 Abstract

A process for preventing undesired polymerization in a mixture containing ethylenically unsaturated compounds by maintaining an effective concentration of a stabilizer system which comprises
10 N-oxyl radicals, wherein

- 15 (i) an electronic signal which correlates with the concentration of the N-oxyl radicals in the mixture is obtained periodically or continuously,
- (ii) the electronic signal is compared with a reference value and
- 20 (iii) an addition of stabilizer system to the mixture is controlled according to the comparison, is described.

25 The signal is preferably obtained by ESR measurement. The process permits efficient use of the stabilizer system.

30

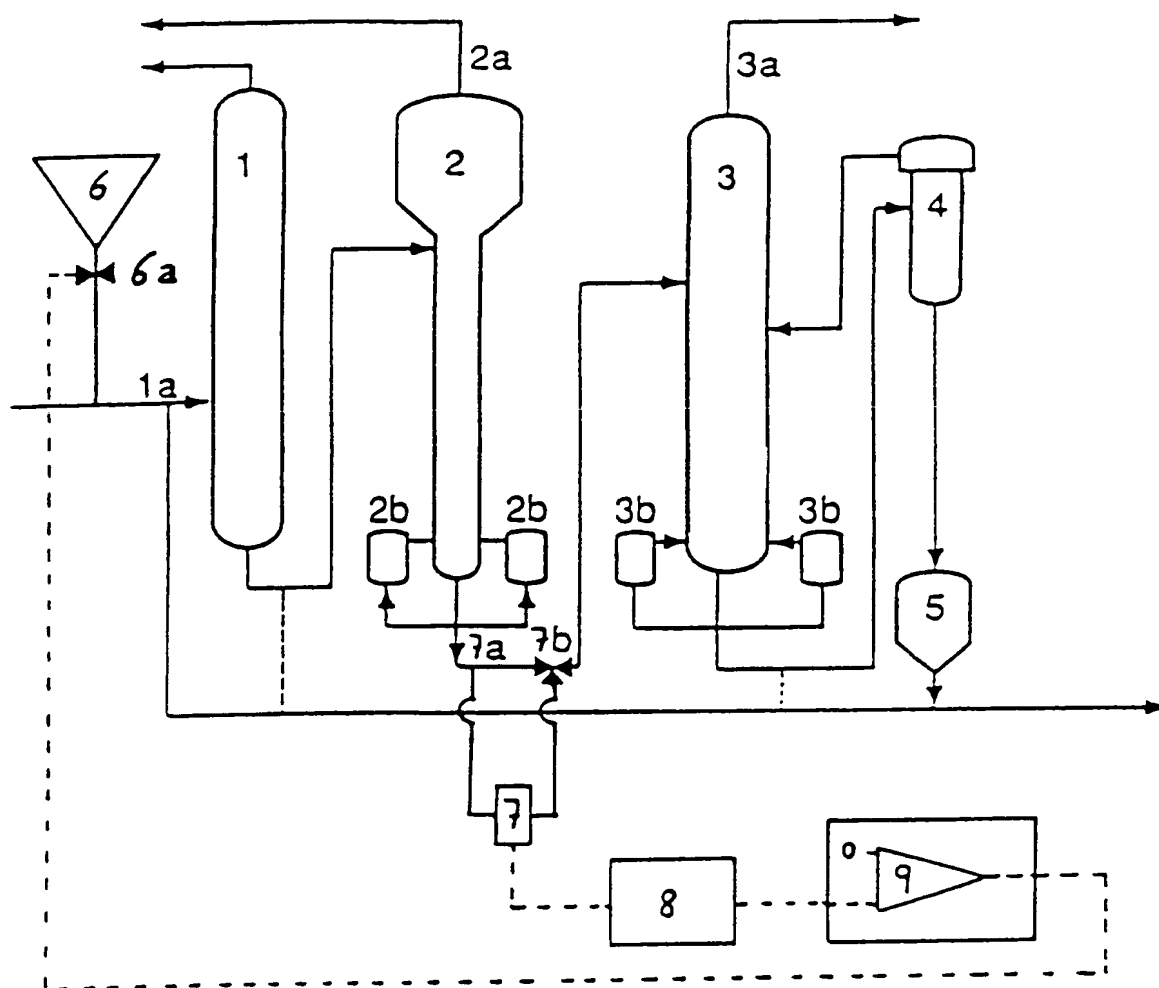
35

40

45



Figure 1



OBLON ET AL (703) 413-3000

DOCKET # 2,642,000 SHEET 1 OF 1

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference M/40069-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05360	International filing date (<i>day/month/year</i>) 09 June 2000 (09.06.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 11 June 1999 (11.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07B 63 04, B01J 19/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 05 January 2001 (05.01.01)	Date of completion of this report 13 July 2001 (13.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07B63/04 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 16921 A (CIBA-GEIGY) 6 June 1996 (1996-06-06) cited in the application claims; page 6, last paragraph	1-10
Y	GB 992 548 A (STAMICARBON) 19 May 1965 (1965-05-19) page 1, column 2, line 48 -page 2, column 2, line 64 --- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2000

Date of mailing of the international search report

27/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internz 11 Application No
PCT/EP 00/05360

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1985-222317 XP002150188 & SU 1 139 722 A (EREV OKHTINSK PLAST), 15 February 1985 (1985-02-15) cited in the application abstract</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1991-085387 XP002150189 & SU 1 558 888 A (CHEM REAGENT PURE), 23 April 1990 (1990-04-23) cited in the application abstract</p> <p>-----</p>	1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 00/05360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616921 A	06-06-1996	US 5545786 A	13-08-1996
		AU 4172396 A	19-06-1996
		BR 9509777 A	30-09-1997
		CA 2203397 A	06-06-1996
		CN 1166820 A,B	03-12-1997
		DE 69514384 D	10-02-2000
		DE 69514384 T	10-08-2000
		EP 0794933 A	17-09-1997
		EP 0959059 A	24-11-1999
		JP 2818977 B	30-10-1998
		JP 10504317 T	28-04-1998
		US 5545782 A	13-08-1996
		RU 2127243 C	10-03-1999
GB 992548 A		BE 606278 A	
		DE 1301069 B	
		NL 101742 C	
		NL 254024 A	
SU 1139722 A	15-02-1985	NONE	
SU 1558888 A	23-04-1990	NONE	

